

【短報】

PTFE フィルタを用いた大気粉じん中重金属類及びベンゾ[a]ピレン の測定についての検討

徳島県立保健製薬環境センター

菊野 裕介・森兼 祥太・苅舎 里紗・西 顕生・高島 京子

Analysis of heavy metals and Benzo [a] pyrene in ambient total suspended particulate matter using PTFE membrane filter

Yusuke KIKUNO, Syouta MORIKANE, Risa KARISYA, Akio NISHI and Kyoko TAKASHIMA

Tokushima Prefectural Institute of Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

有害大気汚染物質測定方法マニュアルの改訂により、大気粉じん中の重金属類及びベンゾ[a]ピレンともにフッ素樹脂製フィルタによる捕集が可能となった。本県は石英繊維フィルタを使用しているが、フッ素樹脂製フィルタを用いることで、重金属類についてはブランク値の低減が可能であり、ベンゾ[a]ピレンの測定値が担保されるならば、フッ素樹脂製フィルタへの変更が望ましい。

両フィルタを用いて同時採取を行った結果、ベンゾ[a]ピレンについてはフッ素樹脂製フィルタから抽出した場合の方が大気環境換算濃度は若干高くなる傾向にあったが、大きな測定値の乖離はなかった。

Key words : PTFE フィルタ PTFE membrane filter, ベンゾ[a]ピレン Benzo [a] pyrene, 重金属類 heavy metals

I はじめに

大気粉じん中のクロム及びその化合物、ニッケル化合物、ひ素及びその化合物、バリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物ら重金属類（以下、それぞれを「クロム、ニッケル、ひ素、バリリウム、マンガン」という。）及びベンゾ[a]ピレンは大気汚染防止法により有害大気汚染物質の優先取組物質に指定されており、徳島県においても有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾（以下、「マニュアル」という。）に基づき、大気環境モニタリングを行っている。本県では採取した総浮遊粒子状物質（以下、「TSP」という。）中の重金属類をフィルタ捕集－圧力容器分解－誘導結合プラズマ質量分析法、ベンゾ[a]ピレンはフィルタ捕集－高速液体クロマトグラフ法を用いて分析を行っている。現状では、捕集フィルタに石英繊維フィルタを使用しているが、重金属類の分析

において、金属含有量が多い石英繊維フィルタでは測定元素によっては測定精度が落ちるため、金属含有量の少ないフッ素樹脂製フィルタ（以下、「PTFE フィルタ」という。）を用いることが好ましい。

これまで、石英繊維フィルタを用いた場合、重金属類とベンゾ[a]ピレンの同時採取が可能であり、余分なサンプラーやフィルタが不要となる利点があったが、マニュアルの改訂²⁾により、ベンゾ[a]ピレンも PTFE フィルタによる採取が可能となった。

今回、PTFE フィルタを用いて重金属類及びベンゾ[a]ピレンの同時採取を行った結果、若干の知見を得たので概要を報告する。

II 方法

1 大気試料の捕集

TSPの採取は保健製薬環境センターの屋上にハイボリュームエアサンプラーを設置し、1000 L/minで24時間大気を吸引した。ハイボリュームエアサンプラーは複数台を並行して設置し、石英繊維フィルタとPTFEフィルタで同時に試料を採取した。試料採取は連続4日間行った。

また、ベンゾ[a]ピレン等多環芳香族炭化水素類（以下、「PAHs」という。）を24時間以上の捕集を行う場合には、PAHsの分解を考慮し、1捕集試料あたり24時間を超えないように捕集フィルタを交換する必要がある¹⁾。

そこで、捕集フィルタにより測定対象物質（ベンゾ[a]ピレン）の分解の程度に差があるか確認するため、一部の捕集フィルタについて24時間採取後、さらに24時間サンプラー内に放置した。

回収したフィルタは、捕集面が内側になるよう二つ折りにした状態でユニパックに入れ、アルミホイルで遮光し、相対湿度50%、20℃の条件下で24時間程度置いた後、冷凍保存した。

2 捕集フィルタ

石英繊維フィルタ：PALLFLEX 2500QAT-UP（PALL社製）

PTFEフィルタ：POREFLON WP500（住友電工社製）

3 装置及び測定条件

(1) ICP-MS

装置：7700x（Agilent社製）

(2) HPLC

装置：LC-30AD（島津製作所製）

カラム：Kinetex C18 (2.6 µm, 100 mm×2.1 mm, phenomenex社製)

移動相：A液 メタノール

B液 超純水

グラジエント条件（A：B）

70：30 → 100：0 (0-4.5 min) → 100：0 (4.5-5 min) →

70：30 (5-10 min)

カラム温度：40℃

検出器：RF-20A

波長：励起波長：365 nm, 蛍光波長：410 nm

(3) その他装置

マイクロウェーブ試料前処理装置：Multiwave PRO（Anton Paar社製）

超音波洗浄機：US-2（エスエヌディ社製）

遠心分離機：KUBOTA 5930（クボタ製）

4 試料の調製

試料の調製はマニュアルに準拠して行った。本報で行った前処理操作について以下に示す。

(1) 捕集フィルタの切り抜き

テフロンコーティングを施したトムソン刃（40 mm×50 mm）を用いて石英繊維フィルタを定量的に切り抜いた。PTFEフィルタについては、ラップを敷いた市販のカッターマット上でトムソン刃を用いてフィルタに型を入れ、セラミックカッターで切り抜いた。

(2) 重金属類

切り抜いたフィルタにフッ化水素酸3 ml、硝酸10 ml、過酸化水素2 mlを添加し、マイクロウェーブ試料前処理装置を用いて分解・濃縮を行った。濃縮後、2%硝酸で50 mlに定容し、0.45 µmのPTFEフィルタでろ過したものを試料溶液とした。

(3) ベンゾ[a]ピレン

フィルタを刻み10 ml 供給付試験管に入れ、ジクロロメタン10 mlを正確に加え、攪拌した後20分間超音波抽出を行った。抽出終了後、3000 rpmで15分間遠心分離し、上清2 mlを別の供給付試験管に移した。これに窒素ガスを穏やかに吹き付け、乾固寸前まで溶媒を揮発させた後、アセトニトリル4 mlを加え攪拌したものを試料溶液とした。

前処理における全ての過程において、可能な限り試料が光に曝されないよう留意した。

5 大気環境中濃度の算出

大気捕集量は約1440 m³、捕集フィルタの有効捕集面積404.8 cm²のうち20 cm²を分析に供したので、これらの係数により試料濃度から大気環境中濃度に換算した。

III 結果及び考察

1 重金属類の分析結果

表1に4日間並行測定を行った試料の重金属類の大気環境中濃度を示す。マンガン、ひ素はいずれのフィルタを用いた場合もほぼ同様の測定値が得られるが、石英繊維フィルタに多く含まれるクロム、ニッケルについては試料によってはフィルタ間で測定値に差がみられた。各フィルタについて、操作ブランクを作成し測定すると、クロムはPTFEフィルタで0.081~0.15 ng/m³ (n=5)、石英繊維フィルタで7.6~8.7 ng/m³ (n=5)であり、ニッケルはPTFEフィルタで0.038~0.10 ng/m³ (n=5)、石英繊維フィルタで15.2~15.7 ng/m³ (n=5)という値が得られた。石英繊維フィルタを用いた操作ブランクは環境中の微量な濃度を測定するには高値であり、測定の精度を担保するにはブランク値の低減を図る必要がある。

表1 重金属類の分析結果

		大気環境中濃度 (ng/m ³)				
		Be	Cr	Mn	Ni	As
1日目	PTFE	N.D.	1.8	18	2.4	1.1
	石英	N.D.	2.9	18	1.4	1.2
2日目	PTFE	N.D.	3.3	20	3.4	2.9
	石英	N.D.	4.5	20	2.4	2.9
3日目	PTFE	N.D.	3.2	29	4.6	1.8
	石英	N.D.	2.9	27	4.8	1.7
4日目	PTFE	N.D.	2.3	13	4.4	1.2
	石英	N.D.	3.3	15	4.4	1.3

※N.D.は検出下限値未満を示す。

2 ベンゾ[a]ピレンの分析結果

表2に4日間並行測定を行った試料のベンゾ[a]ピレンの大気環境中濃度を示す。4日とも同程度の値ではあったが、いずれの日も若干ではあるが、PTFEフィルタから抽出した方が高い濃度を示す傾向にあった。濃度比を示すと1.02~1.18

(PTFE/石英)となるが、マニュアルに規定される二重測定の基準の範囲内であり、図1に示すようにクロマトグラムも同様のものが得られた。ベンゾ[a]ピレンの測定にはPTFEフィルタ、石英繊維フィルタいずれのフィルタを用いても問題ないことが示された。

表2 ベンゾ[a]ピレンの分析結果

大気環境中濃度 (ng/m ³)				
	1日目	2日目	3日目	4日目
PTFE	0.15	0.12	0.11	0.61
石英	0.14	0.10	0.092	0.57

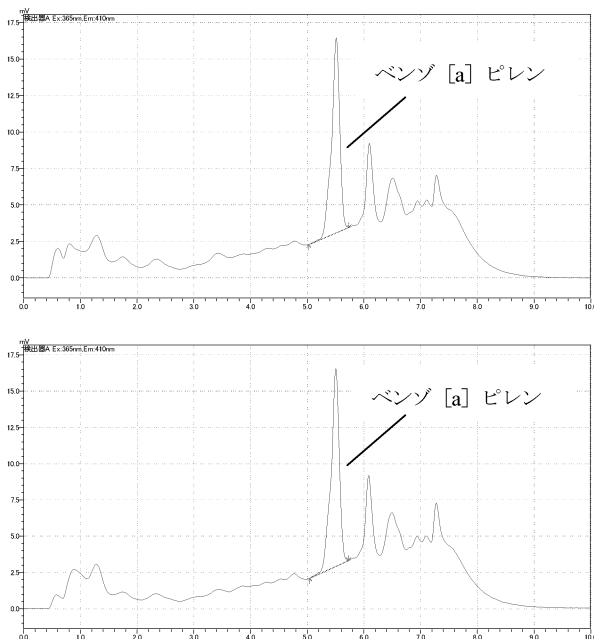


図1 ベンゾ[a]ピレンのクロマトグラム

(上段：PTFE フィルタ抽出，下段：石英フィルタ抽出)

3 ベンゾ[a]ピレンの分解性の検討

表3には、各フィルタについて24時間の捕集終了直後に回収した検体及び24時間の捕集終了後さらに24時間フィルタをサンプラー内に放置し、捕集開始から48時間後に回収した検体から検出したベンゾ[a]ピレンの大気環境換算濃度を示す。

表中の①、②はそれぞれ異なる日に試料採取を行った。いずれの検体についても24時間の捕集終了直後に回収した検体はフィルタ間で検出濃度に大きな差はみられなかったが、48時間後に回収した検体では石英繊維フィルタについて、大きく濃度が低下した。PTFEフィルタについては若干の濃度の低下はみられるが、石英繊維フィルタより緩やかな濃度低下であり、捕集フィルタにより捕集した大気粉じん中ベンゾ[a]ピレンの分解の程度に差があることが示唆された。

表3 フィルタの回収時間別ベンゾ[a]ピレン濃度

フィルタ回収までの時間	PTFE		石英	
	大気中濃度 (ng/m ³)	回収率(%)	大気中濃度 (ng/m ³)	回収率(%)
①	24	0.15	0.14	
	48	0.14	0.086	61.4%
②	24	0.11	0.092	
	48	0.10	0.051	55.4%

※回収率は48時間後回収検体の検出濃度を24時間後回収検体の検出濃度で除した値

IV まとめ

大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンの測定については、捕集フィルタとしてPTFEフィルタ、石英繊維フィルタいずれを用いても同等の結果を得ることができた。PTFEフィルタを用いて捕集した場合、ベンゾ[a]ピレンの分解が緩やかであるため、捕集時の分解による損失を少なくし、より精度の高い大気環境中濃度を把握できると考えられる。重金属類の測定についても、ブランク値の低減が可能なPTFEフィルタが推奨されるため、大気粉じん中の重金属類及びベンゾ[a]ピレンの測定にはPTFEフィルタを使用することが望ましい。

参考文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（2011）
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課長通知：「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」の改定等について、平成29年4月27日、環水大大発第1704271号（2017）