

高速液体クロマトグラフィーによる石炭燃焼ガス中の多環芳香族炭化水素の定量分析

加藤 徳雄*

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Combustion Gas Using High Performance Liquid Chromatography

Norio KATOH

Synopsis : This study describes a sampling and analysis procedure for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at high temperatures in exhaust gas. Particulate matter sampling was used in conjunction with gas phase sampling. Particulates were collected on quartz fiber filter heated at same temperature as exhaust gas. Vaporous PAH not retained by the filter were cooled at 55°C and trapped from the gas phase on Tenax-GC polymer beads of 10 g. The sample volume was about 1 m³. Tenax-GC has demonstrated high collection efficiency for benzo(a)pyrene (B(a)P) generated at 375°C under a stream of nitrogen. PAH were extracted with n-pentane for 4 h by continuous PAH extractor developed on this study. It demonstrated 99% extraction efficiency for B(a)P spiked on the adsorbent and it was more effective than Soxhlet extraction. The extracts were concentrated to 1 ml of n-pentane in a Kuderna-Danish evaporator. Qualitative and quantitative analysis of the extracts were performed by high performance liquid chromatograph (HPLC) with ultraviolet/fluorescence detection. Eight PAH (3,4,5,6-dibenzocarbazole, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, 2-methylanthracene, benz(a)anthracene, benzo(a)pyrene) were determined in coal combustion gas on reducing NOx procedures. It was demonstrated that the tendency to reduce NOx levels leads to an increase in the PAH present. Moreover total concentration of four PAH (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)pyrene) in this study is satisfactory agreement with those measured in the emissions of coal-fired power stations in the literature.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbon; Tenax-GC extraction; benzo(a)pyrene; HPLC; coal; gas sampling; environmental assessment.

1. 緒言

環境中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析法については、その発がん性・変異原性など、健康への影響の懸念があるので多数の報告がある¹⁻³⁾。特に大気浮遊粒子状物質中の PAH⁴⁻⁸⁾については研究が進み、米国環境保護局⁹⁾や環境省¹⁰⁾からも分析法が出されている。PAHは石油、石炭などの化石燃料を含む各種有機物の不完全燃焼や還元雰囲気下での高温処理により発生することが知られている。PAHは昇華性があるので、その発生源の高温ガス中では、ほとんどが気体状で、1部は粒子状物質に吸着して存在していると考えられるが、高温ガス中での気体状 PAH の捕集法についてはあまり報告されていない。

一方、大気浮遊粒子状物質のサンプリング中に、フィルター上の PAH が昇華あるいは分解して、失われるために^{11,12)} フィルターの後ろに吸着剤によるバックアップが必要とされ、Tenax-GC、ポリウレタンフォーム、XAD-2 樹脂などの固体吸着剤が比較検討されている¹²⁻²⁴⁾。これらの中で、Tenax-GC は最も高価であるうえに、サンプリング中にベンズアルデヒドやアセトフェノンのような分解生成物を生じること²⁵⁻²⁷⁾やニトロ誘導体を生成することが報告

されている²⁸⁻³⁰⁾。しかし、Tenax-GC はポリウレタンフォームでは通り抜けるヘキサクロロベンゼンも十分に捕集することが可能であり¹²⁾、また耐熱温度も 375°C と高いことから本研究では、気体状 PAH の吸着剤として Tenax-GC を用いる捕集法を検討した。

気体状 PAH の捕集管は P. Jones らの方法^{13,14)} および遠藤の方法¹⁵⁾ に基づき作製した。PAH の指標物質とされているベンゾ(a)ピレン (B(a)P) の一定量を加熱昇華させ、捕集率を確認した。さらに吸着剤からの抽出率を改善するため、ソックスレー抽出装置に代わる新しい抽出装置を開発した。また、濃縮時の誤差についても検討し、紫外/蛍光検出器を用いた高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析した。さらに検討した分析方法を石炭燃焼ボイラの排ガスに適用し、8成分の PAH を分析したので報告する。

2. 装置および試薬

2.1 試薬

ベンタンは特級品をロータリーエバポレータにより使用のつど蒸留して用いた。メタノールは和光純薬製の液体クロマトグラフ用を用いた。Tenax-GC (60~80メッシュ)

平成 14 年 6 月 10 日受付 平成 14 年 8 月 26 日受理 (Received on June 10, 2002; Accepted on Aug. 26, 2002)

* 石川島播磨重工業 (株) 技術研究所 (現: 宮城県石巻工業高等学校) (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., now Miyagi Ishinomaki Technical High School, 5-1-1 Teizan Ishinomaki 986-0851)

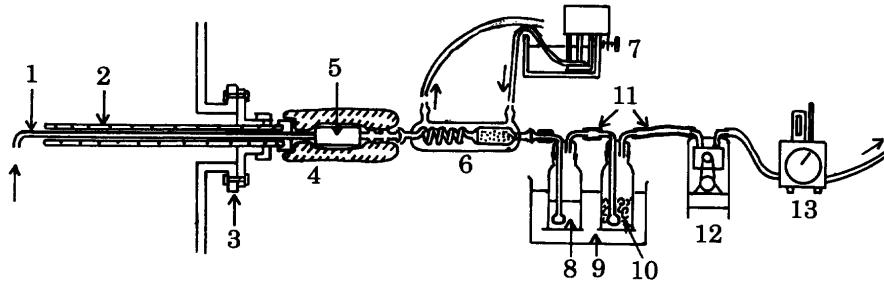


Fig. 1. PAH sampling apparatus.

1: stainless steel tube; 2: heating probe; 3: flange; 4: mantled heater; 5: filter holder; 6: PAH sampler; 7: constant temperature bath; 8: sulphuric acid; 9: water; 10: glass wool; 11: rubber tube; 12: pump; 13: wet gas meter

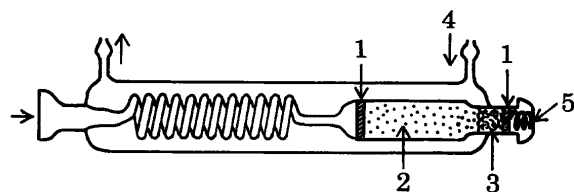


Fig. 2. PAH sampler.

1: glass filter; 2: Tenax-GC (8 cm×2.5 cm i.d.); 3: silica wool; 4: cooling water (55°C); 5: spring

は、Enka nv Arnkem社製で、使用のつどペンタンで抽出後、加熱窒素（純度99.9995%以上）で再生したものを使用した。PAHの標準溶液は、精秤した成分を少量のペンタンに溶解後、メタノールで一定量とした。希薄なPAH単一成分標準溶液は使用のつど調製した。

2.2 PAH捕集装置

煙道排ガス中のPAHの捕集装置をFig. 1に、詳細な捕集管をFig. 2に示す。採取管とフィルターホルダーはともにステンレス製とし、ともに排ガス温度と同温に加熱した。フィルターは、あらかじめペンタンで洗浄したシリカ繊維製の円筒ろ紙またはシリカウールを用いた。捕集管は硬質ガラス製で、55°Cの冷却水を循環させガスを冷却し、PAHを約10gのTenax-GCに吸着捕集する。この条件ではPAH成分は吸着されるが、約16 vol%までの水分は凝縮しない。吸引速度は約0.015 m³/minの等速吸引で、約1 m³を採取した。煙道中の粉じんと気体状物質を同時に採取した。煙道ガスと同温に加熱されたフィルターを通過した成分を気体状としている。

2.3 抽出および濃縮装置

吸着剤からのPAHの抽出溶媒は、文献¹³⁻¹⁵よりペンタンを用いた。抽出装置はソックスレー抽出装置および本研究で開発した連続PAH抽出装置を用いた。ソックスレー抽出装置^{13,14}はソックスレー抽出器を模似したもので、ガス採取後の捕集管を試料の抽出部分に組み込んで使用する。連続PAH抽出装置をFig. 3に示す。この装置の中のポンプは東京理科器械製のガラス製微量ポンプを用いた。

抽出液の濃縮は、クデルナダニッシュ (K・D) 濃縮器およびロータリーエバポレータを使用した。

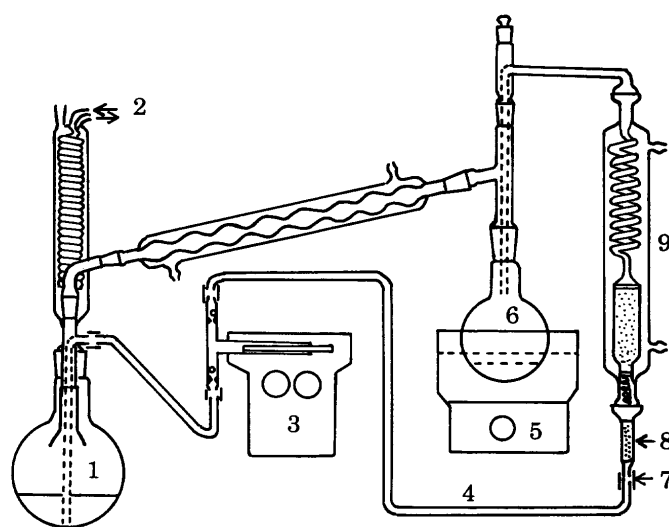


Fig. 3. Continuous PAH extractor.

1: 1 l round-bottom flask; 2: cooling water (2°C); 3: pump (glass); 4: glass tube; 5: water bath (50~55°C); 6: 500 ml round-bottom flask; 7: silicone rubber tube; 8: Tenax-GC; 9: PAH sampler

2.4 同定および定量

濃縮液中のPAH成分の同定および定量はHPLCによった。送液ポンプは島津製作所製LC-6Aを用い、溶離液はメタノール-水 (80:20, v/v) で流速1.2 ml/min, カラム温度は60°Cとした。分離カラムはDupont製のZorbax ODS (4.6 mm i.d.×250 mm)を使用した。検出器は島津製作所製紫外検出器および蛍光分光検出器を使用した。前者の波長は254 nm, 後者は励起光360 nm, 蛍光波長410 nmを用いた。試料の注入はマイクロシリンジで10 μlを注入した。

3. 実験結果および考察

3.1 B(a)P発生による捕集率の確認

B(a)Pは環境中のPAHの指標物質とされているので、Fig. 4に示す装置で、精秤したB(a)Pを約375°Cの窒素気流中で加熱し昇華させ、これをFig. 2に示す捕集管に導き、捕集率を求めた。このとき窒素は約0.015 m³/minで約30分間流した。B(a)Pの採取は白金ボート上に直接結晶を精秤する方法およびB(a)Pのメタノール溶液をマイクロシリン

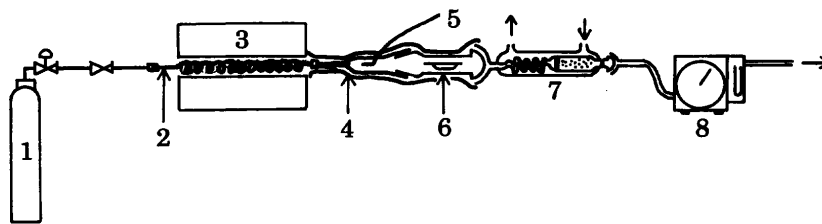


Fig. 4. Apparatus for B(a)P generation.

1: nitrogen; 2: stainless steel tube; 3: electric furnace; 4: ribbon heater; 5: thermocouple; 6: platinum boat; 7: PAH sampler; 8: wet gas meter

Table 1. Recovery of B(a)P generated with PAH sampler.

methanol soln.		powder	
B(a)P taken (μg)	recovery (%)	B(a)P taken (μg)	recovery (%)
1.0	105	383	110
	97	560	98
	93	1066	100
	95	1203	99
	84	463	93
	91	405	90
	114	655	101
mean	97%	mean	99%
RSD	9.4%	RSD	5.8%

ジで白金ボート上に採取する方法によった。なお抽出は連続PAH抽出装置により4時間抽出し、濃縮はK・D濃縮器によった。直接結晶を採取する場合は、加熱前後の秤量値の差を採取量とした。捕集率は採取量に対する分析値から求めたB(a)Pの回収量の割合である。

捕集率を Table 1 に示す。B(a)P 1 μg から 1 mg まで Tenax-GC による捕集率はほぼ 100% であった。

なお、窒素を約 0.015 m³/min で約 1.5 m³ 流しても B(a)P がスルーアウトしないことも確認した。

3.2 溶媒抽出法の検討

3.2.1 ソックスレー抽出装置

はじめにソックスレー抽出装置によりペンタンを溶剤として B(a)P の抽出率を測定した。B(a)P 1 μg を含むメタノール溶液 5 ml を吸着剤に添加し、常温の窒素約 400 ml/min で約 0.005 m³ を通気することによりメタノールを除去後、抽出・濃縮・定量した。

抽出時間が 8, 16 および 24 時間のとき回収率はそれぞれ 72, 69 および 77% であった。平均の回収率は約 70% であり、8 時間以上抽出しても回収率は向上しないことが明らかになった。主な原因はペンタンが吸着剤に保持され、通常のソックスレー抽出器のような切れのよい還流ができなためと考えられる。

そこで回収率の向上および抽出時間の短縮を目的として Fig. 3 に示す連続 PAH 抽出装置を試作した。

3.2.2 連続 PAH 抽出装置

本抽出装置は次のような方式で PAH を抽出する。1 l および 500 ml 丸底フラスコにあらかじめ 150~200 ml のペンタンを入れる。500 ml 丸底フラスコをウォーターバスで加熱し、気化したペンタンをコンデンサで凝縮させ、1 l の

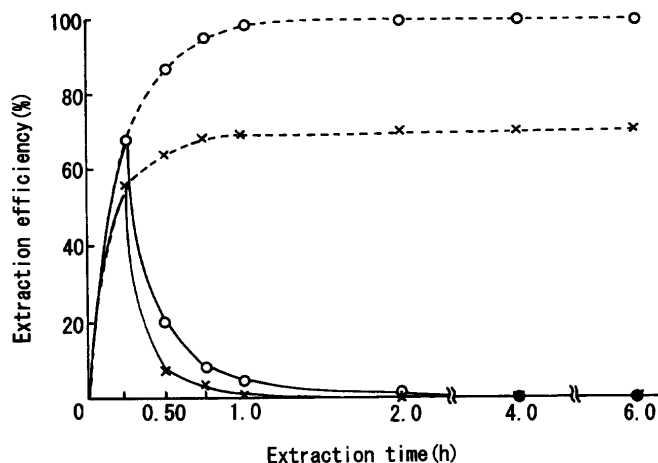


Fig. 5. Extraction efficiency of B(a)P.

○: continuous PAH extractor; ×: Soxhlet extractor; ---: accumulation of extraction efficiency; —: partial extraction efficiency at regular time intervals.

丸底フラスコに導く。これをガラス製微量ポンプで捕集管に送液し、PAH を抽出する。抽出物を含むペンタンは水浴上の 500 ml 丸底フラスコへ移動し、引き続きペンタンのみが再び気化し循環する。ウォーターバスの水温 (50~55°C) とポンプの送液量 (約 5 ml/min) を調節することにより、ペンタンの補給なしで連続的な抽出が可能である。なお、ペンタンの接触部分はほとんどがガラスであるが、ガラス管の接続に一部シリコン管を使用したため、溶出成分を捕集するため Tenax-GC を充填した小型の吸着管を捕集管の前に設置し、使用のつど更新した。

本抽出装置の B(a)P の抽出率を測定した。実験方法は 3.2.1 項と同様に B(a)P 1 μg を添加し、20 回の繰り返し実験から、抽出 4 時間で抽出率 99% (相対標準偏差 4.5%) を得た。

3.2.3 抽出曲線の比較

両抽出装置の回収率の比較および最適抽出時間を求めるために抽出時間と抽出率の関係を求めた。実験方法は 3.2.1 項と同様に B(a)P 1 μg を添加し、一定時間間隔で両者の抽出液を回収し、濃縮・定量した。

得られた抽出曲線を Fig. 5 に示す。抽出率は両抽出装置ともに約 2 時間後にほぼ一定となるが、連続 PAH 抽出装置の方がソックスレー抽出装置よりも約 30% 高く、ほぼ

100%を示した。

ソックスレー抽出装置による抽出率が低い主な原因は、ペンタンの還流が不十分なためと考えられるが、連続PAH抽出装置では、ペンタンをポンプで送液することにより定量的な抽出が可能になった。さらに、昇華性の高いPAH成分については抽出中の損失の可能性も考えられるが、ソックスレー抽出装置が開放系であるのに対して、連続PAH抽出装置は密閉系であるので、昇華による損失を防ぐことができる。

そこで抽出方法は連続PAH抽出装置によることとし、抽出時間はB(a)P以外のPAH成分を考慮し約4時間とした。

3.3 抽出液の濃縮

ナス形フラスコに目盛(0.01~0.1 ml)付きの側管を付けた濃縮容器をロータリーエバポレータに装着して抽出液100~200 mlを約0.05 mlに濃縮する場合の誤差を測定した。実験はB(a)P 1 µgを含むペンタン溶液を濃縮容器に添加し、約150 mlのペンタンとともに約0.05 mlまで約10分間で濃縮し、20°Cのインキュベータに入れ15分後に濃縮量を測定した。つぎにHPLCによりB(a)Pを定量して回収率を求め、100%からのずれを濃縮誤差とした。結果は、平均-23%の誤差(繰り返し数20回, 相対標準偏差4.0%)であった。これは濃縮中の器壁への吸着が主な原因と考えられる。したがって、この濃縮法による場合は定量値の補正が必要であり、B(a)Pの場合は測定値を1.3倍する必要がある。また、補正係数はPAH成分により異なる可能性もある。一方K・D濃縮器により1 mlまで濃縮しても誤差はほとんど認められなかったの、濃縮法はK・D濃縮器に

よることとし、また高倍率の濃縮が不要となるようにガス採取量を多くした。

3.4 吸着剤の再生

ペンタンによる抽出後、残留するペンタンおよび抽出不十分なときに残留するPAHを、加熱窒素の通気により気化脱着させた。この再生法は、Fig. 4の装置により電気炉で約275°Cに加熱した窒素を、流速400 ml/minで約30分間捕集管に流す方法である。3.2.1項と同様にB(a)P1 µgを添加し、加熱窒素による脱着後の残留率を測定した結果、残留率は0%になり完全な再生が可能になった。

3.5 HPLCによる分析

成分の同定は、PAH成分の保持時間および紫外検出器と蛍光検出器のピーク強度比が標準溶液の場合と一致することによった。定量には、両検出器のピーク強度の大きい方を用いた。分析対象は15成分とし、その混合標準溶液のクロマトグラムをFig. 6に示す。HPLC分析には1試料あたり約40分を要した。なお、操作ブランクは前述の抽出法および再生法により低下し、検出されなかった。

4. 石炭燃焼ボイラ排ガス中のPAH分析

1時間あたり微粉炭燃焼量が約100 kg規模の石炭燃焼試験炉において、空気予熱器と集塵器の間で約200°Cのガスを採取した。炭種はオーストラリア・ユーラン炭である。採取時間を短縮する必要があるときは、フィルターホルダーの後部でT字管により採取ガスを分岐し、2本の捕集管に同時に採取した。ガス採取後の捕集管は冷暗所に保存

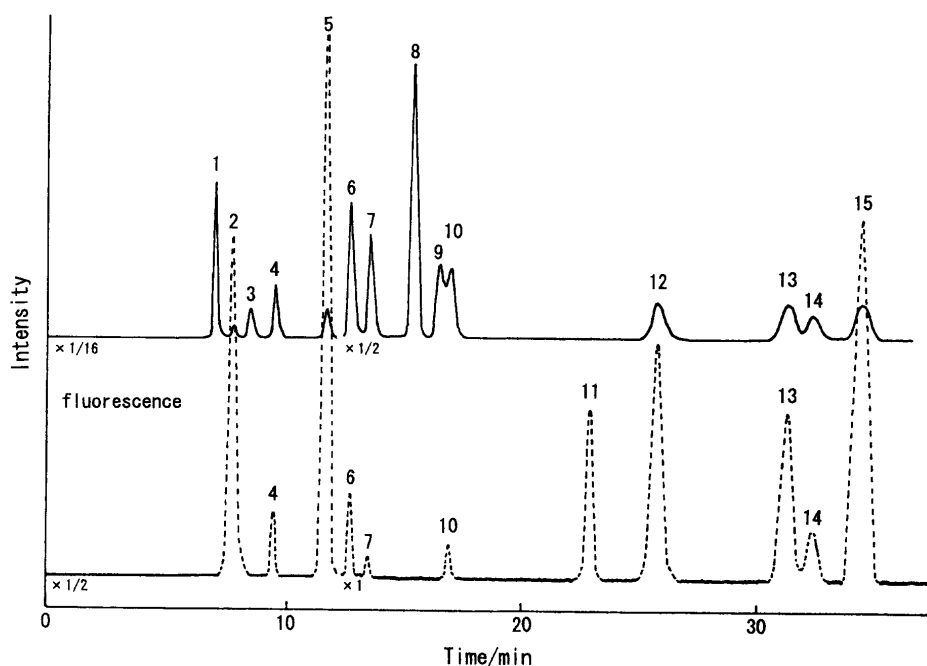


Fig. 6. Chromatograms of PAH standards.

Peaks 1: diphenyl; 2: 3,4,5,6-dibenzocarbazole(7H-dibenzo(c,g)carbazole); 3: phenanthrene; 4: anthracene; 5: fluoranthene; 6: pyrene; 7: 2-methylanthracene; 8: triphenylene; 9: chrysene; 10: benz(a)anthracene; 11: perylene; 12: benzo(a)pyrene; 13: 7,12-dimethylbenz(a)anthracene; 14: dibenz(a,h)anthracene; 15: indeno(1,2,3-cd)pyrene

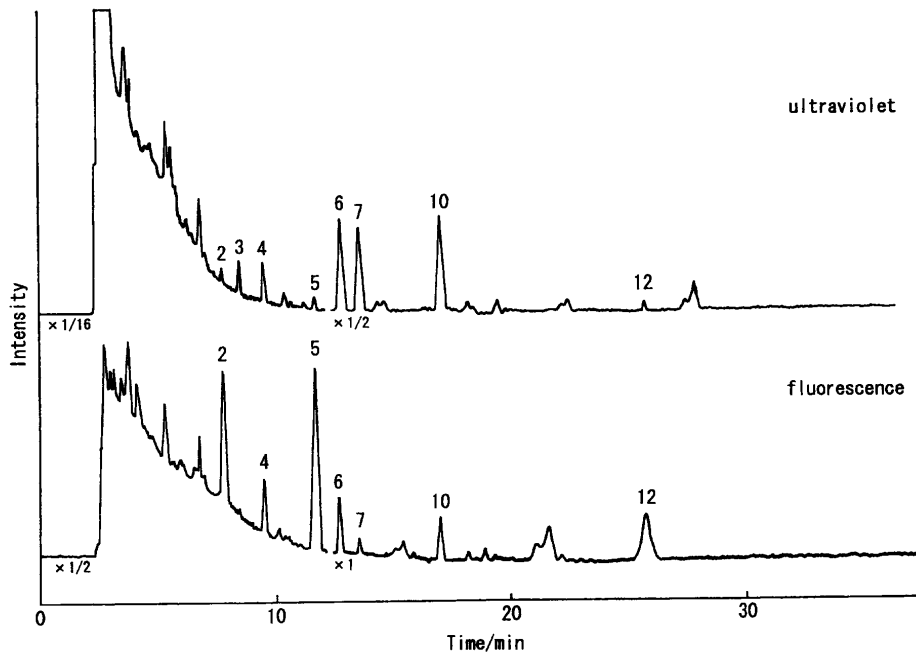


Fig. 7. Chromatograms of n-pentane extract from coal combustion gas. No. of peaks same as Fig.6.

Table 2. NO_x reduction and PAH concentrations in emissions (ng/m³).

	Standard	(a) Two stage combustion	(b) Gas recirculation burning system	Simultaneous use of (a) and (b)
No _x (volppm)	303	106	240	89
3,4,5,6-Dibenzocarbazole	87	230	430	350
Phenanthrene	980	1500	1700	1400
P Anthracene	43	71	42	74
A Fluoranthene	82	110	120	170
Pyrene	930	1300	1300	1700
H 2-Methylanthracene	4	0.2	0.9	6
Benz(a)anthracene	110	72	81	210
Benzo(a)pyrene	6	4	11	4
total PAH	2200	3300	3700	3900
Ratio of total PAH	100	150	168	177

し、可能な限り早く抽出した。なお、日光によるPAHの分解を避けるため、ガス採取中の捕集剤および抽出中の捕集剤や抽出液はアルミホイルで遮光した。また、濃縮中も同様に遮光した。

石炭火力のNO_x低減対策である二段燃焼、排ガス再循環燃焼および両方法併用の場合の排ガスに本法を適用した。石炭燃焼排ガス試料のクロマトグラムの一例をFig. 7に示す。15成分のPAHを対象としたが、8成分を同定した。8成分のPAHとNO_x濃度をTable 2に示す。

本研究では気体状のPAHとは別に粉じん中のPAHを気体状PAHと同様に分析した。しかし、粉じん中にはほとんど検出できなかった。これはフィルターホルダーが排ガスと同温の200°Cに加熱されているため、粉じんと共にフィルターに捕集された粒子状PAHは昇華し、その後のTenax-GCに捕集されるためと考えられる。

NO_x低減対策を施さない標準の場合のPAHの合計濃度を100とするとき、二段燃焼では150、排ガス再循環燃焼では168、両方法の併用では177となり、NO_xが低減するとPAH濃度が増加する傾向を示している。NO_x低減対策

はいずれも燃焼時の酸素濃度を低下させ、急激な燃焼反応を抑制して火炎温度の上昇を抑えるので、不完全燃焼となり、PAHが増加すると考えられる。

また、P. Masclatらは、4つのPAH成分（フェナントレン、フルオランテン、ピレン、B(a)P）の合計濃度を4000 ng/m³とし、Bennetらの報告2300 ng/m³と比較し炉の形式や炭種など条件が異なるにもかかわらず、かなり近い値が得られているとしている¹⁹⁾。本研究では1900~3300 ng/m³であり両報告とほぼ一致している。

石炭火力発電所の排出ガス中のB(a)Pについては、P. Masclatらはトレースから25 ng/m³としており、本研究の測定値4~11 ng/m³と比較するとよく一致している。

5. 結言

本分析法は、ガス採取中に起こるとされているPAHの酸化分解やニトロ化反応の発生に対応できる方法ではないが、下記のような特徴がある。

- (1) 本捕集法は、粉じんを煙道ガスと同じ温度でフィ

ルターに採取した後に、通過したガスを55°Cまで冷却しPAHを約10gのTenax-GCに吸着捕集する。B(a)Pを加熱昇華により発生させたときの捕集率はほぼ100%であり、1.5 m³の採取でもスルーアウトはない。

(2) 本研究で開発した連続PAH抽出装置によれば、指標として添加したB(a)Pを、ペンタンを溶剤として約4時間で99%抽出できる。これはソックスレー抽出装置よりも効率がよい。

(3) 本研究のPAH採取法および分析法は低コストかつ簡便で装置も移動可能である。

このような特徴があるので、石炭燃焼ガスのみならず種々の高温ガス中のPAHの分析に非常に有効と考えられる。

文 献

- 1) 松下秀鶴：化学の領域増刊129号，南江堂，東京，(1980)，115.
- 2) 大気汚染物質の測定分析方法，環境測定分析法編集委員会編，丸善，東京，(1984)，315.
- 3) K.Fujie: *Bunseki*, (1975), 165.
- 4) H.Matsushita, Y.Esumi and K.Yamada: *Bunseki Kagaku*, **19** (1970), 951.
- 5) H.Matsushita, Y.Esumi and T.Handa: *Bunseki Kagaku*, **21** (1972), 772.
- 6) H.Matsushita, K.Arashidani and T.Handa: *Bunseki Kagaku*, **25** (1976), 263.
- 7) H.Shirayama and H.Okumura: *Kougai-to-Taisaku*, **13** (1977), 50.
- 8) H.Matsushita, F.Ohtsuka and S.Yamada: *Bunseki Kagaku*, **26** (1977), 488.
- 9) EPA/625/R-96/010b, Compendium Method TO-13A, (1999).
- 10) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (水銀・ベンゾ [a] ピレン)，環境省，東京，(1999).
- 11) F.De Wiest and D.Rondia: *Atmos. Environ.*, **10** (1976), 487.
- 12) W.Cautreels and K.V.Cauwenberghe: *Atmos. Environ.*, **12** (1978), 1133.
- 13) P.W.Jones, R.D.Diammar, P.E.Strup and T.B.Stanford: *Environ. Sci. Technol.*, **10** (1976), 806.
- 14) P.E.Strup, R.D.Diammar, T.B.Stanford and P.W.Jones: *Carcinogenesis*, Raven Press, New York, (1976), 241.
- 15) 遠藤一彦：電力中央研究所報告・調査報告 279082, (1980).
- 16) H.Yamasaki, K.Kuwata and H.Miyamoto: *Bunseki Kagaku*, **27** (1978), 317.
- 17) H.Yamasaki, K.Kuwata and H.Miyamoto: *Environ. Sci. Technol.*, **16** (1982), 189.
- 18) F.You and T.F.Bildeman: *Environ. Sci. Technol.*, **18** (1984), 330.
- 19) P.Masclat, M.A.Bresson and G.Mouvier: *Fuel*, **66** (1987), 556.
- 20) J.D.Navratil, R.E.Sievers and H.F.Walton: *Anal. Chem.*, **49** (1977), 2260.
- 21) M.P.Ligochi and J.F.Pankou: *Anal. Chem.*, **57** (1985), 1138.
- 22) K.M.Hart and J.F.Pankow: *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994), 655.
- 23) W.N.Billing and T.F.Bidleman: *Environ. Sci. Technol.*, **14** (1980), 679.
- 24) K.M.Hart and J.F.Pankow: *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994), 655.
- 25) E.D.Pellizzari, B.Demian and K.J.Krost: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 793.
- 26) J.Peters and B.Seifert: *Atmos. Environ.*, **14** (1980), 117.
- 27) E.D.Pellizzari, B.Demian and K.J.Krost: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 1813.
- 28) P.Masclat, G.Mouvier and K.Nikolaou: *Atmos. Environ.*, **20** (1986), 439.
- 29) H.Tokiwa: *Taikiosengakkaisi*, **27** (1992), 73.
- 30) K.Das: US DOE Rep, DOE-PC-91284-11, (1994).