

原著

GC/MSデータベースを用いるPM_{2.5}中の多環芳香族炭化水素の

多検体迅速分析の開発と起源解析に関する考察

宮脇崇・山本重一*・古閑彩・酒谷圭一・竹中重幸

ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) データベースを用いて、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) の迅速分析を開発した。本法は、超音波抽出による迅速前処理とGC/MSデータベースシステムを組み合わせた手法であり、最大10検体の試料を1日内で分析することができる。16種のPAHs標準物質による添加回収試験を行った結果、2環のNaphthaleneでは2%であったが、3環から回収率が向上し、Phenanthreneでは72%を示した。また、4~6環PAHsにおいては92~108%で高い回収率が得られた。この結果から、本法の適用範囲は、2環及び低分子の3環を除く、3環以上のPAHsであることが示された。また、福岡県内で採取したPM_{2.5}試料計45検体を用いて、公定法との実測濃度比較をした結果、両者の間に高い相関性 ($R^2=0.98$) が認められた。さらに、本法によって得られたPAHsの濃度や組成比をもとにその起源解析を行った結果、冬季ではPAHs濃度が高くなり、大陸を起源とするバイオマス及び石炭燃焼由来であることが推定された。

[キーワード: GC/MSデータベース、迅速分析、PM_{2.5}、PAHs]

1 はじめに

九州北部地域では、光化学オキシダントをはじめ、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の主成分である硫酸塩が大陸から長距離輸送されている¹⁾。特に、PM_{2.5}については環境基準の達成率が低く、重要な環境問題になっている²⁾。さらに、微小粒子だけでなく、それに含まれる様々な化学物質による人への健康影響も懸念される。中でも多環芳香族炭化水素 (PAHs) は、自動車排ガスや化石燃料の燃焼等によって発生することから、PM_{2.5}にも含まれる有機汚染物質として注目されている。米国環境保護庁は、このPAHs16種類を優先汚染物質とし、規制の対象としている。

しかしながら、公定法³⁾によりPAHsを分析するには、複数の前処理操作を行う必要があるため、2日以上時間を要する。そのため、迅速で簡便な分析法の開発が求められる。そこで、本研究では超音波抽出による迅速前処理とGC/MSデータベースシステムを組み合わせた手法を開発し、PM_{2.5}中のPAHsを迅速かつ効率的に分析することを目的とした。さらに、本法で得られた分析データをもとに、PM_{2.5}との関係性やPAHsの発生源に関する推定を行った。その詳細を以下に報告する。

2 試料と方法

2・1 試料採取

2013年5月から2014年3月にかけて、福岡県保健環境研究所の屋上に設置したPM_{2.5}分粒装置付ハイボリュームエアサンプラ⁴⁾を用いて、試料を採取した。PM_{2.5}の捕集には石英繊維ろ紙を使用し、流量は1000 L/minに設定して24時間毎の連続サンプリングを行った。採取試料はチャック付ポリ袋に入れて、分析時まで-20℃で冷凍保存した。

2・2 試薬類

試験用のPAH標準物質は、16種の物質が含まれるAccuStandard製のMethod 8270B - PAH Mixを使用した。また、定量用の内標準物質は、林純薬製のNAGINATA用内標準 Mix III (1,4-Dichlorobenzene-d4、Naphthalene-d8、Acenaphthene-d10、Phenanthrene-d10、Fluoranthene-d10、Chrysene-d12) を使用した。各標準液はヘキサンで希釈を行い、PAH標準物質は1 ng/μL、内標準物質は10 ng/μLにそれぞれ調製して使用した。

2・3 標準物質による添加回収試験

本研究で使用した超音波装置は、アズワン社製のUSD-4R (300×240 mm i.d.) である。抽出を行う前に、音波計 (HUS-3, 本多電子) を用いて超音波装置の水槽内の音波を実測した。その結果に基づき、音波が強く、ばらつ

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

*福岡県環境部環境政策課

(〒812-8577 福岡市博多区東公園 7-7)

きの少ない場所に抽出容器用のステンレススタンドを置いて固定した。また、実際の抽出の際には、水温が 20℃ になるように調整した。以下に、PAHs 標準物質を用いた添加回収試験の操作方法について説明する。

石英繊維ろ紙を、200 mL 容のビーカーに入れ、標準溶液を 50 µL 添加した。溶媒が揮発するまで、室温にて数時間静置した後、50%アセトン/ヘキサン 40 mL を加えて超音波抽出を 10 分間行い、この操作を 2 回繰り返した。粗抽出液は、無水硫酸ナトリウムで脱水後、多検体同時濃縮が可能なシンコア・アナリスト（以下シンコア、日本ビュッヒ社）を用いて、温度 30℃、圧力 280 hPa の条件で数 mL まで減圧濃縮した。この濃縮液をバキュームマニホールド（57101-U, Supelco）にセットしたシリカゲルカラム（1 g, 関東化学）に添加した後、30%アセトン/ヘキサン 10 mL で溶出して回収した。その溶出液を窒素気流下で 100 µL 以下に濃縮した。これに NAGINATA 用内標準物質を 10 µL 添加し、100 µL にメスアップして GC/MS 測定用の試料とした。

2・4 PAHs低回収率に関する検証試験

シンコアによる減圧濃縮及び窒素ガス濃縮過程を対象に、PAHs標準物質を用いた添加回収試験を行った。また、追加試験としてロータリーエバポレーターによる減圧濃縮を対象にした検証も実施した。

シンコア専用の濃縮容器、100 mL容なす型フラスコ及び、窒素ガス用の10 mL容の少量濃縮管それぞれに、PAHs標準液を50 µL添加した。その後、減圧濃縮については、50%アセトン/ヘキサン80 mL、窒素ガス濃縮には30%アセトン/ヘキサン10 mLを加えた。各濃縮は2・2の操作と同じ条件で実施した。なお、減圧濃縮については、1 mL程度まで濃縮した後、窒素ガスにより再度濃縮を行い、これを測定用

試料とした。

2・5 公定法との実測濃度比較試験

試験試料は、本研究で採取した PM_{2.5} 試料を使用した。石英繊維ろ紙を直径 66.5 mmのサイズに 2 枚切り出し、200 mL 容のビーカーに入れた。これに 50%アセトン/ヘキサン 40 mL を加えて超音波抽出を 10 分間行い、この操作を 2 回繰り返した。以降の操作は、2・2 の操作と同様の手順で行った。一方、比較用の公定法は、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルにある大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンの測定方法「フィルター捕集 - 高速液体クロマトグラフ法」に準拠して分析を行った。

2・6 測定およびデータ処理

本法の測定は、四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計（Agilent, 6890/5973N）を使用した。測定条件は、既報の GC/MS条件⁵⁾に従った。同定および定量には、データベースソフト NAGINATA II（西川計測）を用いた。なお、NAGINATAによる解析を行う場合は、試料測定の前に装置の性能をデータベース登録時の状態に調整しておく必要がある。そのため、MSのチューニング操作後に、装置性能評価用の標準液（Captafol, Decafluorotriphenylphosphine, Benzothiazoleほか計24物質、林純薬）を測定して、その性能が基準値以上であることを確認した上で、試料測定を行った。なお、本法による対象物質の定量下限値は0.01 ng/m³であった。

3 結果と考察

3・1 添加回収試験結果

本法の有用性と適用範囲を評価するため、16種のPAHs標準物質を用いて添加回収試験を行った。本試験では、4

表 1 本法による添加回収試験の結果

Compounds	Average %	S.D.	R.S.D. %	Molecular Weight	Rings	Boiling Point °C	Vapor Pressure mm Hg
Naphthalene	2	1.3	57	128	2 rings	218	8.5E-02
Acenaphthylene	12	1.3	10	152	3 rings	280	6.7E-03
Acenaphthene	19	1.2	6.7	154	3 rings	279	2.2E-03
Fluorene	48	2.3	4.9	166	3 rings	295	6.0E-04
Anthracene	64	0.67	1.0	178	3 rings	340	-
Phenanthrene	72	3.2	4.4	178	3 rings	340	1.2E-04
Fluoranthene	96	3.1	3.3	202	4 rings	384	9.2E-06
Pyrene	93	2.5	2.6	202	4 rings	404	4.5E-06
Chrysene	99	3.7	3.8	228	4 rings	448	6.2E-09
Benzo(a)anthracene	102	5.1	5.0	228	4 rings	438	2.1E-07
Benzo(a&j&b)fluoranthene	101	4.1	4.1	252	5 rings	-	5.0E-07
Benzo(k)fluoranthene	104	5.1	4.9	252	5 rings	480	-
Benzo(a)pyrene	92	3.8	4.1	252	5 rings	-	-
Benzo(ghi)perylene	93	5.1	5.4	276	6 rings	>500	1.0E-10
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	107	4.7	4.4	276	6 rings	536	1.3E-10
Dibenzo(a,h)anthracene	108	5.6	5.2	278	6 rings	524	1.0E-10

回の繰り返し分析を行い、平均値及び相対標準偏差を求めた。添加回収試験の結果を表 1 に示す。

対象としたすべてのPAHsが検出された。4～6環PAHsの回収率は92～108%であったが、2～3環では2～72%であり、低分子になるにつれて回収率が低下する傾向がみられた。特に、2環のNaphthaleneでは回収率が最も低く、2%であった。また、繰り返し分析の相対標準偏差は1.0～57%未満であったが、低回収率のNaphthaleneを除いた場合、10%以下で良好な併行精度を示した。本試験における低分子PAHsの低回収率については、分析過程における損失が考えられた。この詳細については3・2で説明する。以上の結果から、本法は2環や低分子の3環PAHsに対して適用は困難であるが、それ以外の3～6環PAHsについては有用であることがわかった。

3・2 PAHs低回収率に関する検証結果

添加回収試験の結果から、本法では低分子PAHsの回収率が低くなることが示された。分析過程におけるPAHsの損失にはいくつかの可能性が考えられるが、本研究では濃縮過程に注目した。2環のNaphthaleneは、その物性値⁶⁾から他のPAHsに比べて揮発しやすい性質があり(表 1)、過去の研究例からもエバポレーター濃縮過程で揮発損失することが報告されている⁷⁾。そこで、本法の濃縮過程についても検証を行った。対象としたのは、シンコアによる減圧濃縮と窒素ガス濃縮過程であり、標準物質を用いて添加回収試験を行った。

シンコアによる減圧濃縮過程について検証した結果を図 1 に示す。2～3環PAHsの回収率が50%未満であり、低分子になるにつれて回収率が低下する傾向がみられた。ただし、この結果は80 mLから1 mL程度まで減圧濃縮した場合であり、これより濃縮液量が多い場合には、回収率がやや改善することも確認された。さらに、ロータリーエバポレーターによる減圧濃縮過程についても検証した結果、2～3環の回収率が50%を下回る結果であった(データ未掲

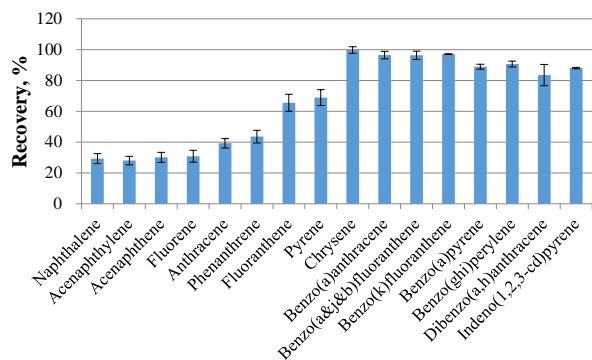


図 1 減圧濃縮過程における添加回収試験の結果

載)。また、シンコアの場合と同様に、濃縮液量によって回収率が変動することも確認された。

一方、窒素ガス濃縮では、対象としたすべてのPAHsで90%以上の回収率が得られ、この過程における揮発損失はほぼないことが確認された。以上の結果から、本法による2～3環PAHsの低回収率の原因は、減圧濃縮過程による揮発損失であると結論付けられた。このことは、PAHs分析における重要な留意点であり、本研究で定量的な評価ができたことは分析化学において有用な知見であると考えられる。

3・3 公定法との実測濃度比較

2013年5月から2014年3月にかけて福岡県で採取したPM_{2.5}試料計45検体を対象に、本法と公定法との実測濃度比較試験を行った。本試験では分析精度を確保するため、3・1の添加回収試験で50%以上の回収率が得られた3～6環PAHsを測定対象とした(表 1)。なお、本法による各PAHsの実測濃度は式(1)から求め、それらの合計値から総濃度を算出し、公定法との比較を行った。その結果を図 2 に示す。

$$\text{実測濃度 (ng/m}^3\text{)} = \{ \text{検出濃度 (ng/}\mu\text{L)} \times \text{最終濃縮量 (}\mu\text{L)} / \{ \text{分析用ろ紙面積 (m}^2\text{)} \times 2 \text{ (枚)} \} \times \text{捕集用ろ紙面積 (m}^2\text{)} / \text{積算流量 (m}^3\text{)} \} \cdot \cdot (1)$$

本法と公定法によるPAHs総濃度の間に高い相関性が認められた(R²=0.98)。しかしながら、本法による実測濃度は公定法に比べ、やや低くなる傾向がみられた。これは、測定方法や検量線等の違いにより、定量値に系統的な差が生じた結果であると考えられる。本試験では測定対象を3～6環PAHsにしたが、大気中では3環以下は主にガス相、5環以上は粒子相、4環はその両方に存在するため、本法によってもPM_{2.5}中のPAHs濃度を概ね評価できていると判断された。

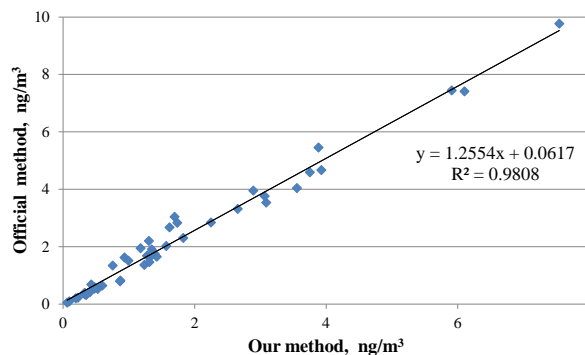


図 2 本法と公定法の総PAHs濃度の比較

そこで、本法によるPAHs濃度結果をもとに、PM_{2.5}濃度との間にどのような関連性があるのか、その経月変化について調べた。その結果を、図 3に示す。5月から11月にかけては相関的に推移していたが、12月～1月の間では、PAHs濃度が相対的に高くなっていった。これはPM_{2.5}中に含まれるPAHsの存在量が多いことを示しており、この時期にPAHsの発生量が増加したものと考えられた。大気中のPAHs濃度は冬季に濃度が高くなることが報告されており⁸⁾、本研究においても同様の結果が得られた。

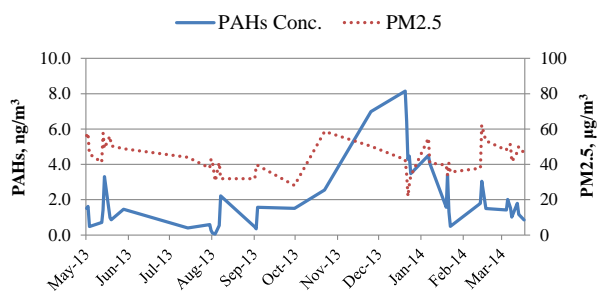


図 3 PAHs総濃度及びPM2.5濃度の経月変化

3・4 PAHsの発生起源に関する考察

大気試料中の PAHs 組成比から、その起源を推定する方法に関してはいくつかの報告がある^{9),10)}。PAHs はその起源に応じて特異的な組成を示すことから、起源推定トレーサーとして利用することができる。そこで、本研究では既報の手法⁹⁾を用いて、本研究で採取した PM_{2.5} 試料を対象に PAHs の起源推定を行った。なお、3・1 の添加回収試験の結果に基づき、本試験では 4 環の Fluoranthene と Pyrene の組成比（以下、Fla/(Fla+Pyr)）、及び 6 環の Indeno(1,2,3-cd)pyrene と Benzo(ghi)perylene の組成比（以下、Idp/(Idp+BghiP)）を用いて解析した。本研究期間において、PAHs 濃度が最も低かった 8 月 14 日（夏季）と最も高かった 12 月 31 日（冬季）を例に、解析した結果を表 2 に示す。PAHs の発生源として“石油揮散由来”、“石油燃焼由来”、“バイオマス及び石炭燃焼由来”の 3 つがあげられて

おり、各 PAHs 組成比によってそれぞれに分類される。

8 月 14 日の解析結果、Fla/(Fla+Pyr)及び Idp/(Idp+BghiP) はそれぞれ 0.43、0.46 で、前者は 0.40～0.50、後者は 0.20～0.50 であったことから、PAHs の起源は石油燃焼由来であることが推定された（表 2）。一方、12 月 31 日の解析結果は、いずれの組成比も 0.50 以上であったことから、その起源がバイオマス及び石炭燃焼由来であると推定された。これらの結果から、季節によって PAHs の発生源が異なることが窺えた。そこで、年間を通じて、PAHs の起源解析を行ったところ、図 4 に示す結果が得られた。

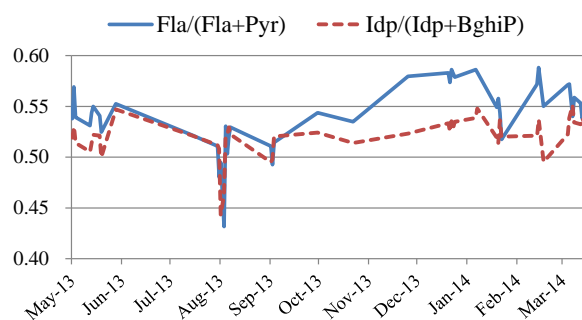


図 4 PAHs組成比の経月変化

Fla/(Fla+Pyr)及びIdp/(Idp+BghiP)は、夏季の短期間に0.50を下回っているものの、年間を通じて概ね0.50を超えており、PM_{2.5}に含まれるPAHsの起源のほとんどは、バイオマス及び石炭燃焼由来であると推測された。中でも12月31日はこれらの組成比が特に高く、PAHs濃度も最高値を示した（図 3）。以上のことから、冬季におけるPAHs濃度の上昇は、これらの燃焼が主な原因であると考えられた。

そこで、12月31日に採取されたPM_{2.5}がどこから飛来してきたのかを調べるため、NOAA（米国海洋大気庁）のHYSPLIT¹¹⁾を用いて、29～31日の後方流跡線について調べた。その結果を図 5に示す。いずれも大陸から長期輸送されてきた空気団であることが確認された。特に、31日に採取した大気試料は、大陸の比較的低い場所を通過してきた

表 2 PAHs 組成比による起源推定

Source	PAHs total concentration		
	Fla/(Fla+Pyr)	Idp/(Idp+BghiP)	ng/m ³
petroleum(unburned)	<0.40	<0.20	
petroleum combustion	0.40-0.50	0.20-0.50	
biomass and coal combustion	>0.50	>0.50	
Aug-14-2013 (Summer)	0.43	0.46	
source identification	petroleum combustion	petroleum combustion	0.061
Dec-31-2013 (Winter)	0.58	0.53	
source identification	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion	8.1

ことから、人間活動による影響を受けている可能性がある。さらに、この時期は中国の石炭暖房期間にあたるため¹²⁾、そこから発生したPAHsがPM_{2.5}に付着することが十分に考えられる。しかしながら、福岡で採取した試料には九州北部周辺からの寄与も考えられるため、今後は国内で発生したPAHsについても調査して、より正確な発生源解析を行う必要がある。以上のことから、PAHs組成比による起源解析は今後精査が必要であるものの、本研究によっておおよその推定を行うことができた。PM_{2.5}試料におけるPAHsのデータは、汚染指標としてだけでなく、人為起源推定用のトレーサーとしても有用であることが示された。

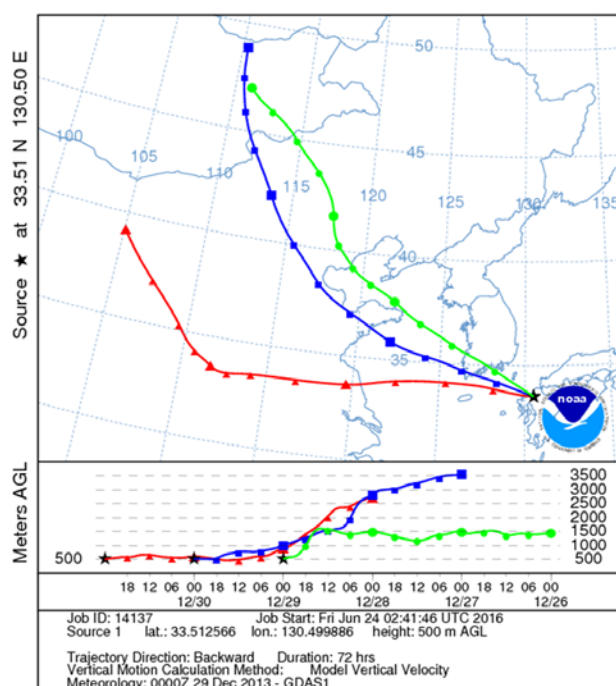


図 5 後方流跡線 (2013年12月29-31日)

4 まとめ

GC/MSデータベースを用いて、PM_{2.5}中のPAHs迅速分析を開発した。本法の適用範囲は、2環や低分子の3環を除く、3~6環PAHsに対して有用であることがわかった。本法の分析時間は、前処理（抽出・精製）で約4時間、測定及びデータ解析で約1時間であることから、1日内でデータを取得することが可能である。また、前処理では多検体同時処

理ができるため、作業効率にも優れている。

さらに、本研究では、PAHsの濃度や組成比をもとに起源推定を行った。その結果、PAHs濃度が高くなる冬季において、その起源がバイオマス及び石炭燃焼由来であることが推定された。さらに、後方流跡線の結果から発生源は大陸であることが示唆され、海上を経由して九州に飛来してきたと推定された。

謝辞

この研究の一部は、JSPS科研費 15K21702 及び鉄鋼環境基金の研究助成により実施した。

文献

- 1) 板橋秀一ら：大気環境学会誌，44，175-185，2009.
- 2) 平成28年度版環境白書，213，平成28年5月.
- 3) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル，環境省水・大気環境局大気環境課，103-126，平成23年3月.
- 4) 兼保直樹：大気環境学会誌，45，171-174，2010.
- 5) 西川計測株式会社：GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア，NAGINATA，(<http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginat a.php>).
- 6) United States National Library of Medicine：Toxicology Data Network ChemIDplus Life，(<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>).
- 7) S. Muneki *et al.*：J. Environ. Chem.，18，43-50，2008.
- 8) 山崎大ら：分析化学，64，571-579，2015.
- 9) M. Yunker *et al.*：PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489-515, 2002.
- 10) D. R. Oros *et al.*：Marine Environmental Research, 60, 466-488, 2005.
- 11) National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory：HYSPLIT - Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model，(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).
- 12) 早川和一ら：ぶんせき，6，278-284，2008.

(英文要旨)

Rapid Analysis for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM_{2.5} Using a GC/MS Database and its Application to Source Characterization

Takashi MIYAWAKI, Shigekazu YAMAMOTO*, Sayaka KOGA, Keiichi SAKATANI* and Shigeyuki TAKENAKA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

**Environmental Policies Division, Fukuoka Prefecture,*

Higashikoen 7-7, Hakata-ku, Fukuoka 812-8577

We developed a rapid analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM_{2.5}). Our method uses a combination of ultrasonic extraction and an automated identification/quantification system with a gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) database, and a maximum of 10 samples could be analyzed in a day. As a result of the spike test using 16 PAHs standard mixtures, the recovery rates were 72% for 3rings-phenanthrene and 92-108% for 4-5 rings, whereas they were decreased for the low molecular weight PAHs, and that of 2 rings-naphthalene was 2%. Thus, it was shown that the developed method could be applied for 3-4 rings PAHs. In this study, we evaluated the determination precision of the method using 45 samples which were collected PM_{2.5} in Fukuoka from May-2013 to March-2014. Compared with the results obtained by the official method, the total concentrations were generally comparable and a high correlation was obtained between our method and the official method ($R^2=0.98$). Furthermore, we determined the source characterization using the concentrations and ratios of the PAHs in each sample. As the results, we estimated that the PAHs were derived from combustion of biomass and coal used in East Asia, and transported to the Northern Kyushu in winter.

[Key words ; GC/MS database, Rapid analysis, PM_{2.5}, PAHs]