

PM2.5 等に含まれる多環芳香族炭化水素について

阿部敦子 猪股省三 山口弘行 鈴木欣哉

要 旨

縮合環数が 4 から 6 の多環芳香族炭化水素 (PAH) 15 種類について、蛍光検出器付 HPLC で同時分析する分析メソッドを開発し、有害大気汚染物質モニタリングろ紙上の総浮遊粒子状物質 (TSP)、PM2.5 のろ紙を超音波抽出とアルカリ洗浄で調製した試料を分析した。

PM2.5 では、多環芳香族の合計値は炭素分析計で測定した有機炭素 (OC)、元素炭素 (EC)、質量濃度と弱い相関があり、合計値は EC の 0.1%程度であった。縮合環の数ごとの合計値を TSP と PM2.5 で比較すると、PM2.5 のほうが 4 環の割合が少なく 5, 6 環の割合が多い傾向があり、これは粒子の小さい PM2.5 のほうが単位重量当たりの表面積が大きいため、沸点の低い 4 環が試料採取時に揮散した、試料調製時に分子サイズの大きい 5, 6 環の抽出効率が良くなったなどの理由が推測された。

1. 結 言

大気中の多環芳香族炭化水素 (PAH) については、有害大気汚染物質モニタリング指針¹⁾に基づき、市内 4 か所で採取した総浮遊粒子状物質 (TSP) 中のベンゾ[a]ピレンについて月 1 回のモニタリング調査を実施しているが、ベンゾ[a]ピレン以外の多環芳香族と PM2.5 に関しては、試験法²⁾が定められているもののこれまで調査は実施されていなかった。

今回、PAH 15 種のうち、ベンゾ[a]ピレンを含む 14 種について同時分析する試験法を開発し、TSP 及び PM2.5 の測定を行った結果若干の知見を得たので概要を報告する。

2. 方 法

2-1 試料

TSP の採取は札幌市内の沿道 2 か所、一般環境 2 か所で行った。PM2.5 は、TSP の沿道 A と同じ場所で平成 28 年 10 月～11 月の連続する 14 日間の採取を行った。

2-2 試薬及び標準液

(1) 標準物質及び標準溶液

フルオランテン (206-44-0)、ピレン (129-00-0)、クリセン (218-01-9)、ベンゾ[b]フルオランテン (205-99-2)、ベンゾ[j]フルオランテン (205-82-3)、ベンゾ[k]フルオランテン (207-08-9)、ベンゾ[a]ピレン (50-32-8)、ジベンゾ[a, h]アントラセン (53-70-3)、インデノ[1, 2, 3-cd]ピレン (193-39-5)、ベンゾ[g, h, i]ペリレン (191-24-2) は Supelco 製、ジベンゾ[a, 1]ピレン (191-30-0) は Sigma-Aldrich 製、ベンゾ[e]ピレン (192-97-2) とジベンゾ[a, i]ピレン (189-55-9) は Accustandard 製の結晶を、ジベンゾ[a, h]アントラセンとジベンゾ[a, i]ピレンはアセトンに、その他はアセトニトリルに溶かして 100 μ g/mL 程度の標準原液を調製した。ベンゾ[a]アントラセン (56-55-3) は 200 μ g/mL ジクロロメタン溶液、ジベンゾ[a, h]ピレン (189-64-0) は 500 μ g/mL ジクロロメタン:ベンゼン 3:1 溶液 (どちらも Supelco 製アンプル入) をそのまま標準原液とした。標準原液を適宜混合し、アセトニトリルで希釈し、各々 50ng/mL の混合標準溶液を調製した。

(2) その他試薬類

アセトニトリルは関東化学(株)製 LC/MS 用、アセトン、ベンゼン、エタノールは和光純薬(株)製 残留農薬・PCB 試験用、水酸化ナトリウムは和光純薬(株)製特級、水は Milli-Q A10 と EDSPak001 で処理した超純水を用いた。

2-3 装置及び分析条件

(1) HPLC 装置と分析条件

装置：1220 Agilent 製

カラム：Zorbax Eclipse PAH

(4.6mm×150mm, 5 μ m) Agilent 製

移動相：A … 超純水 B … アセトニトリル

グラジエント：表 1 のとおり

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

検出器：1226 Agilent 製

励起波長 295nm

蛍光波長 420nm、460nm、380nm、500nm

PMT ゲイン 14

注入量：10 μ L

表 1 グラジエント条件

時間(分)	B (%)	流速 (mL/分)
0	80	0.8
8	80	0.8
18	90	1.0
20	100	1.5
30	80	0.8
35	80(postrun)	0.8

(2) その他装置

超音波洗浄機：3510 Yamato 製

遠心分離機：4000 Kubota 製

濃縮装置：18870 Pierce 製

炭素分析計：Sunset 製

2-4 試験溶液及び標準液の調製

(1) 標準溶液の調製

混合標準溶液を適宜アセトニトリルで希釈して 0.1ng/mL～10ng/mL の標準溶液を調製した。

(2) 試料溶液の調製

石英ろ紙を 10mL 共栓付試験管に入れ、エタノール 0.5mL, ベンゼン 1.5mL を正確に加えテフロン棒でろ紙に付着した空気を取り除いた後、10 分間超音波抽出を行った。テフロン棒でろ紙を押しながら抽出液を 5%水酸化ナトリウム溶液 5mL 入りの共栓付遠沈管に移した。遠沈管に栓をして数秒間激しく振り混ぜた後、3000rpm で 5 分間遠心分離した。ベンゼン層の約 1mL を無水硫酸ナトリウム 0.3g 入りの共栓付試験管に移した。1 回目抽出後のろ紙残渣にベンゼン 2mL を加え同様に超音波抽出し、1 回目のベンゼン層を採取した後の 5%水酸化ナトリウム溶液 5mL 入りの共栓付遠沈管に移した。1 回目と同様に攪拌、遠心分離した後、ベンゼン層の約 1.5mL を無水硫酸ナトリウム 0.3g 入り共栓付試験管の 1 回目抽出液に合わせた。ベンゼン層を別の共栓付試験管に移すことにより無水硫酸ナトリウムを除き、窒素ガスを穏やかに吹付けて乾固させた。これにアセトニトリル 0.5mL を加え 1 分間超音波を照射して目的物質を溶解させた後、0.3 μ m の PTFE フィルタでろ過し試料溶液とした。

(3) 空气中濃度の算出

TSP の場合は吸引量 1,008 m³、ろ紙の面積 417.6 cm² のうちの 3 cm² を、PM2.5 の場合は吸引量 24 m³ でろ紙の 4 分の 1 を使用したのでこれらの係数により試料濃度から大気中濃度を換算した。

2-5 添加回収試験の方法

有害大気汚染物質モニタリングの試料から 1cm² のろ紙 3 枚を採取し、混合標準溶液を 0.25ng 相当添加した後試料溶液の調製法に従って試料を調製し分析した (n=3：最終液量 0.5mL：添加濃度 0.5ng/mL)。同様に無添加試料を分析し (n=3)、無添加平均を差し引いた後、添加濃度で除し回収率を求めた。

3. 結果と考察

3-1 検量線、検出下限値

15 物質の 0.1ng/mL~10 ng/mL の傾き、y 切片、 R^2 値を表 2 に、検量線中間濃度（1 ng/mL）のクロマトグラムを図 1 に示した。

保持時間が長い物質では、図 2 に示したジベンゾ[a,h]ピレンのように検量線が上に凸な形になるものがあった。 R^2 値は 0.995~1.0 で直線性は概ね良好であった(表 2)。

0.2ng/mL を 5 回注入しその標準偏差の 3 倍を検出下限値とした。大気濃度換算値等を表 3 に示した。

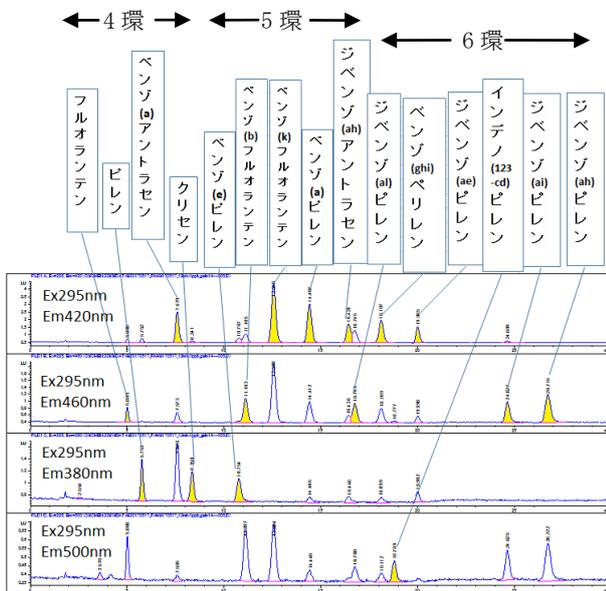


図 1 検量線中間濃度クロマトグラム(1ng/mL)

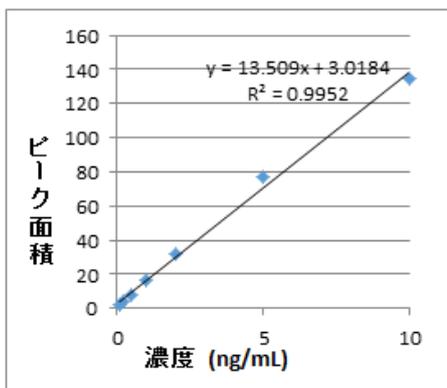


図 2 ジベンゾ[a,h]ピレンの検量線グラフ

表 2 多環芳香族 15 種の検量線 (0.1ng/mL~10ng/mL)

物質名	傾き	切片	R^2
フルオランテン	3.79	0.238	0.9998
ピレン	6.67	0.352	0.9999
ベンゾ[a]アントラセン	25.5	0.0519	0.9999
クリセン	6.77	0.252	0.9999
ベンゾ[e]ピレン	0.835	0.371	0.9996
ベンゾ[b]フルオランテン	12.5	0.0983	0.9999
ベンゾ[k]フルオランテン	62.3	-0.424	0.9999
ベンゾ[a]ピレン	42.1	1.30	0.9998
ジベンゾ[a,h]アントラセン	22.0	0.431	1.000
ジベンゾ[a,l]ピレン	9.99	0.538	0.9998
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	26.9	0.278	1.000
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	1.93	0.140	0.9997
ジベンゾ[a,e]ピレン	15.1	0.484	1.000
ジベンゾ[a,i]ピレン	9.36	0.923	0.9988
ジベンゾ[a,h]ピレン	13.5	3.02	0.9952

表 3 多環芳香族 15 種の検出下限値

物質名	検出下限値 ng/mL	IDL 試料濃度換算 ng/m ³	
		TSP	PM2.5
フルオランテン	0.12	0.0083	0.010
ピレン	0.43	0.029	0.035
ベンゾ[a]アントラセン	0.039	0.0027	0.0032
クリセン	0.11	0.0073	0.0089
ベンゾ[e]ピレン	0.073	0.0050	0.0061
ベンゾ[b]フルオランテン	0.077	0.0053	0.0064
ベンゾ[k]フルオランテン	0.021	0.0015	0.0018
ベンゾ[a]ピレン	0.016	0.0011	0.0013
ジベンゾ[a,h]アントラセン	0.034	0.0023	0.0028
ジベンゾ[a,l]ピレン	0.090	0.0062	0.0075
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	0.028	0.0020	0.0024
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.061	0.0042	0.0051
ジベンゾ[a,e]ピレン	0.029	0.0020	0.0024
ジベンゾ[a,i]ピレン	0.090	0.0062	0.0075
ジベンゾ[a,h]ピレン	0.080	0.0055	0.0066

3-2 添加回収試験結果

無添加クロマトグラムを図3、添加のクロマトグラムを図4、結果を表4に示した。

保持時間が短い物質に回収率が70%を下回るものがあり、縮合環数の少ない物質は比較的沸点が低いものが多いため乾固による損失があったと考えられた。

その他は70~120%の範囲内であった。

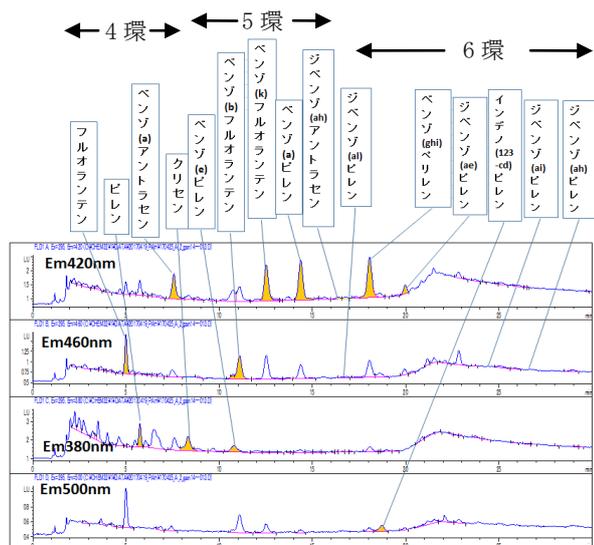


図3 無添加クロマトグラム

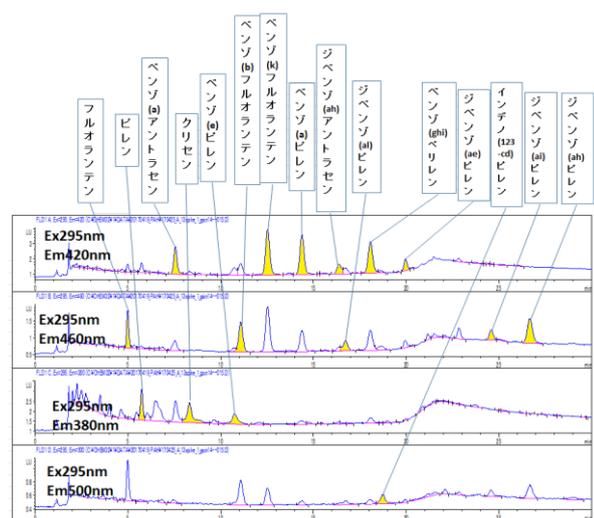


図4 添加クロマトグラム

表4 添加回収試験結果

(添加量 0.25ng : n=3)

物質名	無添加(ng/m ³)		回収率 (%)
	平均	CV%	
フルオランテン	0.15	7.8	50.9
ピレン	0.12	9.8	79.2
ベンゾ[a]アントラセン	0.040	12.3	87.2
クリセン	0.16	14.6	82.1
ベンゾ[e]ピレン	0.095	6.8	79.3
ベンゾ[b]フルオランテン	0.057	4.9	87.3
ベンゾ[k]フルオランテン	0.024	6.7	92.7
ベンゾ[a]ピレン	0.039	6.3	89.0
ジベンゾ[a,h]アントラセン	0.0057	9.1	95.0
ジベンゾ[a,i]ピレン	0.0033	34.8	89.8
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	0.069	5.9	82.4
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.058	8.8	107
ジベンゾ[a,e]ピレン	0.019	4.6	80.8
ジベンゾ[a,i]ピレン	<0.0062	-	92.2
ジベンゾ[a,h]ピレン	<0.0055	-	101

3-3 TSP と PM2.5 中の PAH の比較

PAHの縮合環数ごとの合計値について同一採取日の4地点、添加回収試験の無添加試料及びPM2.5の採取期間を含む3か月間の沿道Aの平均値(以上TSP)とPM2.5を比較した。

各成分の大気中濃度を図5に示した。4環ではクリセン、5環ではベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[e]ピレン、6環ではインデノ[1,2,3-cd]ピレンとベンゾ[g,h,i]ペリレンが多く検出された。各成分の割合を図6に示した。TSPと比較してPM2.5のほうが4環が少なく、5,6環が多い傾向があった。

この理由として、粒子の小さいPM2.5のほうが単位重量当たりの表面積が大きいため、①粒子表面上に存在する沸点の低い4環のPAHが大気試料捕集中に揮散する、②粒子表面からPAHを抽出する際に分子サイズの大きい5,6環の抽出効率が向

上することなどが推測された。

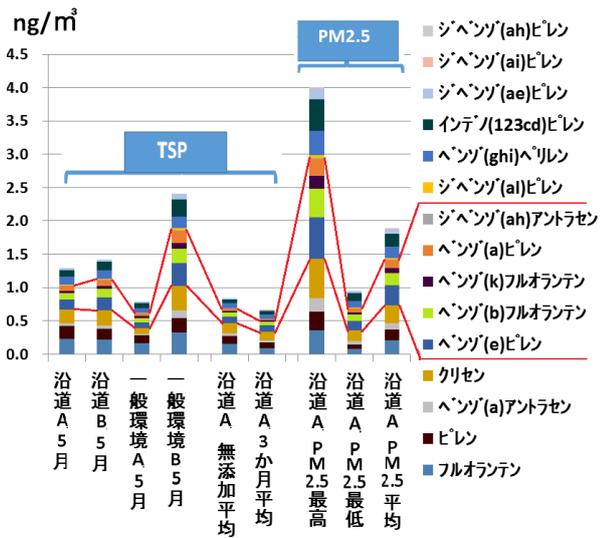


図5 PAH各成分大気中濃度の比較

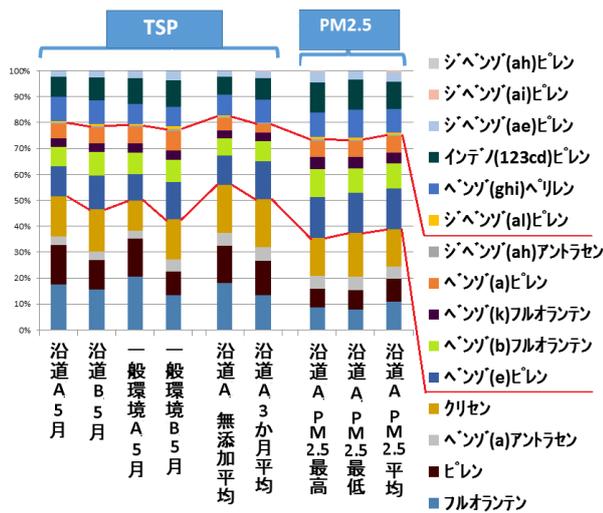


図6 PAH成分割合の比較

3-4 PM2.5中のPAHの経日変化

連続14日間の縮合環数ごとの合計値を図7に示した。質量濃度と元素状炭素（EC）の測定値を重ねてみると、4～6環の合計値はECのパターンに近く、合計値はECのおよそ0.1%程度であった。

4～6環の合計値とOC、EC、質量濃度の散布図を図8に示した。4～6環の合計値はそれぞれに相関があり、ECとの相関が最も高かった。

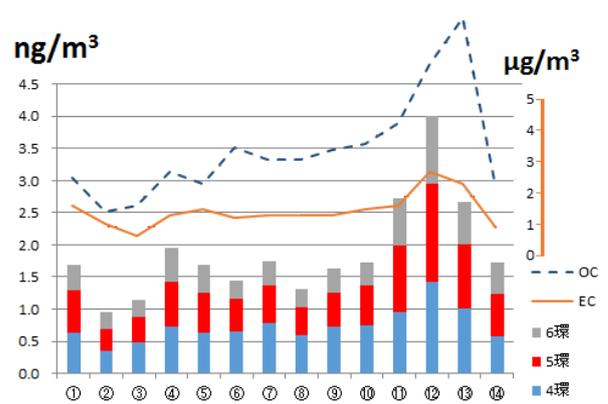


図7 PM2.5縮合環数ごとの経日変化

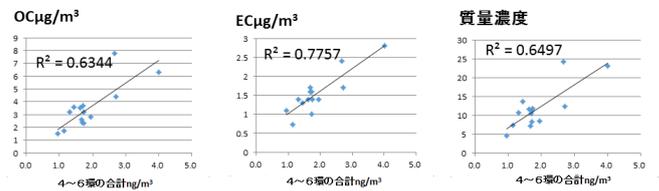


図8 PM2.5のPAH、OC、EC、質量濃度の散布図

4. 結 語

今回開発した方法により、ろ紙上に捕集されたTSP及びPM2.5中のフルオランテン(4環)以外のPAH14成分を同時分析することが可能となった。

PM2.5では、多環芳香族の合計値はECと相関がありECの0.1%程度であった。縮合環の数ごとの合計値をTSPとPM2.5で比較すると、PM2.5のほうが4環の割合が少なく5,6環の割合が多い傾向があった。個々の成分については、TSP、PM2.5とも一定の傾向は見られなかった。

5. 文 献

- 1) 大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンの測定方法
http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf-rev1103/01_chpt1-3-1.pdf
- 2) 大気中の多環芳香族炭化水素の多成分測定方法
http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf-rev1103/01_chpt1-3-2.pdf