

GC/MSによる大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素濃度測定

Measurement of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by GC/MS
in Ambient Particulate Matter

岩 渕 美 香	Mika IWABUCHI
張 山 嘉 道	Yoshimichi HARIYAMA
佐 藤 静 雄	Shizuo SATOH

キーワード：多環芳香族炭化水素，浮遊粉じん，GC/MS，HPLC。
Key Words : polynuclear aromatic hydrocarbons, particulate matter, GC/MS, HPLC

1 はじめに

環境中には化石燃料等の燃焼過程から発生した多環芳香族炭化水素 (PAH's) が多種存在している¹⁾。川崎市では、PAH'sの中でも発ガン作用が指摘されている大気浮遊粉じん中のベンゾ (a) ピレン (B(a)P) については昭和47年から、また比較的濃度の高いベンゾ (k) フルオランテン、ベンゾ (ghi) ペリレンについては昭和59年から継続的に調査を行っている。

しかし、PAH'sの中には上記3成分以外にも変異原性や発ガン性が指摘されている物質があり、より多くのPAH'sの環境大気中濃度を把握することが重要であると考え、今回は上記の3成分を含む合計14成分のPAH'sについてガスクロマトグラフィ/質量分析装置 (GC/MS) を用いて分析を行ったのでその結果について報告する。

また3成分の定期調査では高速液体クロマトグラフィ (HPLC-蛍光分光) により分析を行っており、従来法であるHPLC法と今回行ったGC/MS法の両法で得られた分析結果について比較検討を行ったのでその結果についても合わせて報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点を図1に示した。なお、調査地点周辺の概要は以下のとおりである。

①池上 (池上新田公園前)

県道東京大師横浜線の上を首都高速道路横浜羽田空港線が高架で通っており、その道路端に設置されている。測定地点は県道道路端から5m、首都高速から17mのところにある。測定地点周辺は臨海工業地帯である。

②田島 (公害研究所)

住宅が密集しており、緑の少ない地域である。調査地点より南東約400m先を県道東京大師横浜線、首都高速道路横浜羽田空港線が走り、その先は臨海工業地帯である。

③中原 (中原保健所)

JR及び東急武蔵小杉駅の近くにあり、周囲は駅を中心とする商業地域である。調査地点より北西約150mに国道409号線が走っている。

調査期間は平成6年4月から平成7年3月までである。

2.2 調査方法

各調査地点において月2回、ハイボリューム・エアサンプラーに石英繊維ろ紙 (Pallflex 2500QAT-UP) を装着し吸引流量1.5m³/minで24時間捕集した。



図1 測定地点

2.3 調査対象物質

調査対象としたPAH's 14成分を表1に示した。なお、以下PAH's成分名は表中の略号で示す。

表1 調査対象物質

環数	物質名	略号
3	アントラセン	ANT
4	フルオランテン	FLU
4	ピレン	PYR
4	2,3-ベンゾフルオレン	2,3-BF
4	クリセン	CHR
4	ベンゾ(a)アントラセン	B(a)A
5	ベンゾ(j)フルオランテン	B(j)F
5	ベンゾ(b)フルオランテン	B(b)F
5	ベンゾ(k)フルオランテン	B(k)F
5	ベンゾ(e)ピレン	B(e)P
5	ベンゾ(a)ピレン	B(a)P
5	ペリレン	PER
5	ジベンゾ(ah)アントラセン	B(ah)A
6	ベンゾ(ghi)ペリレン	B(ghi)P

モニタイン	: ANT	178
	FLU, PYR	202
	2,3BF	216
	B(a)A, CHR	228
	BF's, B(e)P, B(a)P, PER	252
	B(ah)A	278
	B(ghi)P	276

2.4 分析方法

2.4.1 分析方法

粉じん捕集ろ紙を直径30mmの打ち抜きで円形に切り抜き、共栓付き遠心管(10ml)に入れベンゼン:エタノール(3:1)溶液4mlを加えて20分間超音波抽出した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を加え激しく振とうし、3000rpmで5分間遠心分離し、ベンゼン層を分取しN₂気流下で乾固した。さらにアセトニトリルに再溶解しこれを分析用試料溶液として、GC/MS及びHPLCで分析した。

2.4.2 分析項目

①GC/MSによる分析項目

ANT, FLU, PYR, 2,3BF, B(a)A, CHR, B(k)F, B(j)F, B(b)F, B(e)P, B(a)P, PER, B(ghi)P, B(ah)A

②HPLCによる分析項目

B(k)F, B(a)P, B(ghi)P

なお、B(k)F, B(j)F, B(b)Fは異性体であり質量数が同じであり、今回の分析条件では分離できなかったため、3成分を合わせてBF'sとして分析を行った。

2.4.3 GC/MS(SIM)の条件

①GC

使用カラム : PTETM5 0.25mm×30m,
100°C(1min)-30°C/min-200°C-
10°C/min-320°C

注入方法 : スプリットレス (ページまで1.0min)

キャリアガス : He

②MS

イオン源温度 : 200°C

イオン化電圧 : 70eV

イオン化電流 : 300µA

2.4.4 HPLCの条件

分離カラム : 逆相分配型 Zorbax BP-ODS
46mm×250mm

移動相 : アセトニトリル : 水(85:15, V/V)
1ml/min

カラム温度 : 40°C

励起波長(Ex) : 384nm, 蛍光波長(Em) : 406nm

3 結果及び考察

3.1 GC/MS分析によるPAH's濃度の推移

平均濃度を使用する場合、浮遊粉じん濃度及びPAH's濃度は対数正規分布をするという指摘があるところから²⁾、³⁾平均値は幾何平均値を使用した。図2に浮遊粉じん濃度、図3には14成分合計のPAH's濃度を示した。両者は類似した濃度パターンを示したが、濃度の比(最高値/最低値)を比較すると浮遊粉じん濃度は池上2.9、田島7.6、中原8.3であるのに対しPAH's濃度は池上6.5、田島18.5、中原13.3となり、PAH's濃度は浮遊粉じん濃度に比べ年間の濃度変動が大きかった。

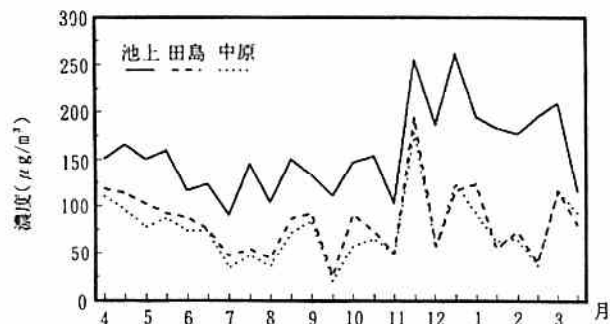


図2 浮遊粉じん濃度

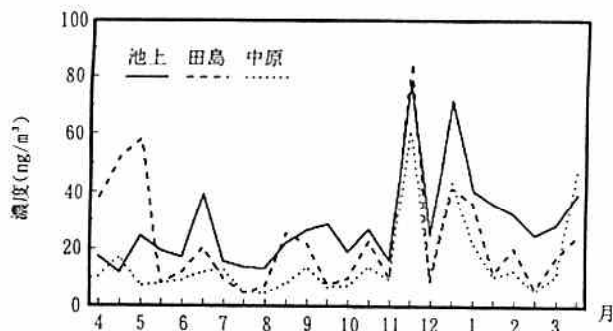


図3 PAH's濃度

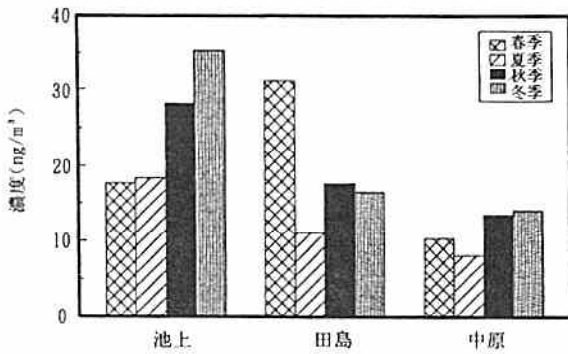


図4 季節別PAH's濃度

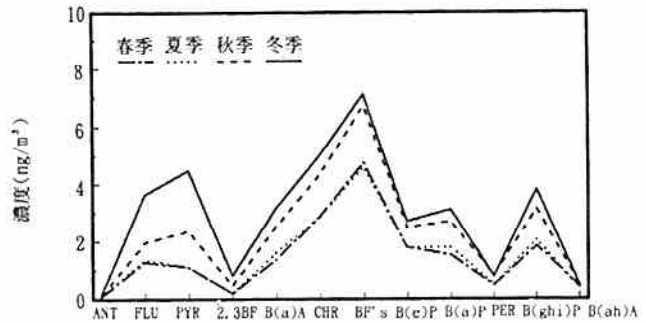


図5 季節別成分濃度 (池上)

図4には14成分合計の季節別PAH's濃度を示した。池上、中原ではPAH's濃度は秋・冬に高く、春・夏に低くなっていた。これは、大気安定度等の気象条件に加え、気温が低くなる冬には暖房による影響が、また気温が高くなる春・夏には、光化学反応等によるPAH'sの分解や温度上昇によるPAH'sのろ紙からの揮散などが考えられる。

一方田島では、最も濃度が低かったのは他地点同様夏であったが、最も濃度が高かったのは春となっていた。田島と池上の測定地点間は直線距離で1.9kmしか離れていないこと、浮遊粉じん濃度は池上の方が高いことにもかかわらず田島で春にPAH's濃度が高かったことは、田島において一時的、局所的なPAH発生源の影響が考えられる。

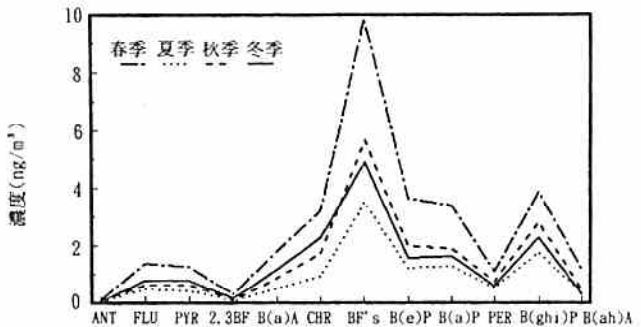


図6 季節別成分濃度 (田島)

3.2 GC/MS分析による成分別PAH's濃度

図5～7には季節別の各成分濃度を示した。池上では、BF's濃度が最も高く、次いでB(ghi)P、B(a)P、B(e)P、CHRが同程度の濃度レベルを示した。また、他地点に比べFLU、PYR、CHRの濃度が高くなっていた。

田島、中原では春～夏にはBF's濃度が最も高く、次いでB(ghi)P、B(a)P、B(e)Pが同じ様な濃度を示し、秋～冬にはCHR、B(a)A濃度も高くなりB(ghi)P濃度と同程度の濃度レベルを示した。

PAH'sは昇華性を有しベンゼン環数が少ないほどその影響は大きい。ハイボリューム・エアサンプラーで浮遊粉じんを捕集する際、一般にベンゼン環数が5環以上のPAH'sの損失はあまりないが、4環のPAH'sはその一部分が揮散し、3環以下のPAH'sのほとんどは揮散することが認められている⁴²。いずれの地点でもANTの濃度が低かったのは、3環成分であるANTがほとんどのろ紙に捕集されなかったことが考えられる。またベンゼン環数4であるFLU、PYR、2,3-BF、B(a)A、CHR濃度も、気温による揮散等によりろ紙で捕集されなかった分、夏に濃度が低くなっていることが予想される。

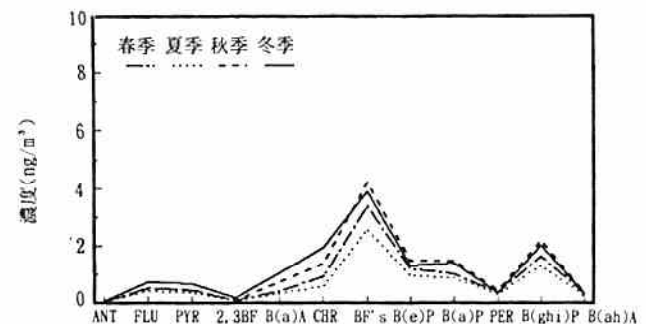


図7 季節別成分濃度 (中原)

次に図8～10に地点別の各成分濃度（年平均）をベンゼン環数ごとに示したが、PER, B(ah)Aを除いた全成分で濃度は池上>田島>中原の順になっていた。また池上では3環成分濃度は田島の2.1倍、中原の2.8倍であり、4環成分濃度は田島の2.1～3.0倍、中原の3.1～4.2倍となっており、PERを除く5環成分濃度が田島の1.1～1.3倍、中原の1.6～1.7倍であるのに比べ大きくなっていった。この理由の一つとして、池上では粉じん中の炭素成分割合が他地点に比べ大きいことがわかっており、この炭素成分が揮散しやすい3, 4環成分の吸着材として働いたのではないかと考えられる。

なお、参考として地点別の各成分月別濃度を付表にした。

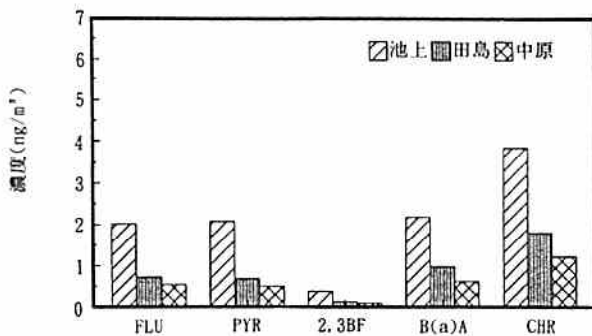


図8 地点別成分濃度（4環）

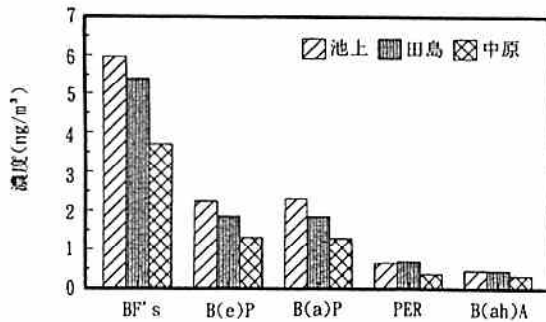


図9 地点別成分濃度（5環）

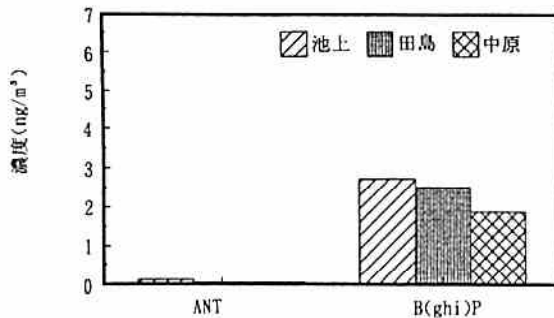


図10 地点別成分濃度（3, 6環）

3.3 GC-MS法とHPLC法の比較

3.3.1 両法の相関

B(a)P, B(ghi)Pの濃度についてGC/MS法とHPLC法（従来法）の両法で得られた濃度結果を横軸にHPLC法を、縦軸にGC/MS法をとり図11～13に示した。

各成分ごとに両法で得られた濃度の相関は、池上のB(a)P濃度については回帰式 $y=1.268x-0.336$ 、相関係数 $r=0.993$ 、B(ghi)P濃度については $y=0.995x-0.126$ 、 $r=0.988$ 、田島のB(a)P濃度については回帰式 $y=1.142x-0.155$ 、 $r=0.996$ 、B(ghi)Pについては $y=0.883x+0.220$ 、 $r=0.990$ 、中原のB(a)P濃度については回帰式 $y=1.092x-0.083$ 、 $r=0.993$ であり、B(ghi)P濃度については $y=0.859x+0.203$ 、 $r=0.989$ となり、従来法、GC-MS法は互いに良い相関を示した。

また、これらの相関係数 r の有意性を検定した結果、95%の信頼水準で有意な相関があった。

なお、B(k)FについてはGC-MS法で他成分と分離できなかったため、両法の比較はできなかった。

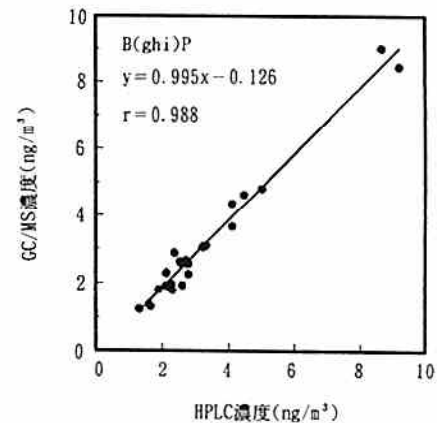
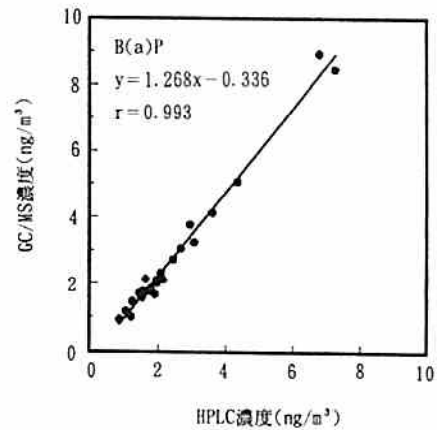


図11 GC/MS法とHPLC法の比較（池上）

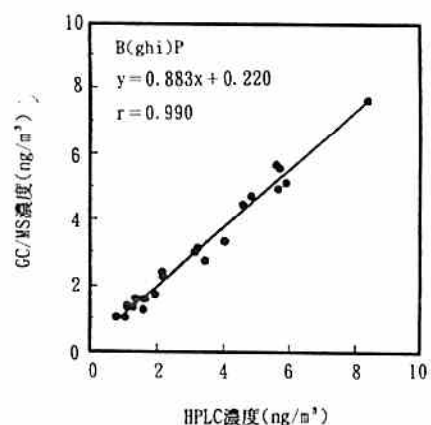
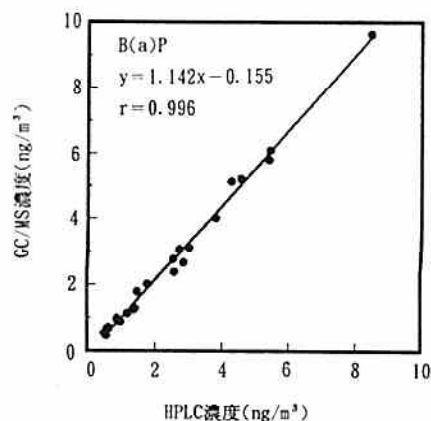


図12 GC/MS法とHPLC法の比較 (田島)

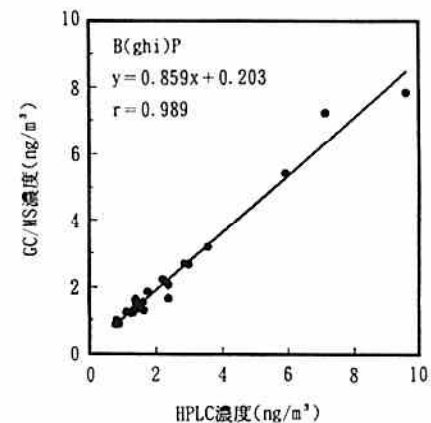
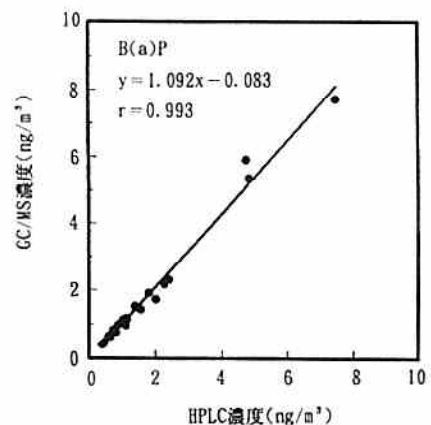


図13 GC/MS法とHPLC法の比較 (中原)

4 まとめ

(1)池上, 中原ではPAH's濃度は春・夏に低く, 秋・冬に高いパターンを示した。また, 田島では夏に低く, 春に高い濃度を示した。

(2)成分別では, 各地点共通して濃度が高かったのは, BF's, B(a)P, B(ghi)P, B(e)P, ChRであった。また池上では他地点に比べPYR, FLUの濃度が高くなっていた。このように地点別の成分割合が違ふことは, 測定地点周辺の環境を反映しているものと考えられるが, 今後これを明確にするために, 粒子状で存在しているPAH'sだけでなく, ガス状で存在しているPAH'sも捕集して分析しなければならない。

(3)GC/MS法は従来法に比べ, より多成分を一括して分析でき, 多環芳香族炭化水素の分析に有効であることが確認された。なお, 従来法からGC-MS法へ移行するためにはB(k)Fを単成分として分析するための条件を確立する必要がある。

文 献

- 1)日本科学技術情報センター：大気汚染物質レビュー, 多環芳香族炭化水素, 31~56(1984)
- 2)川崎市における大気浮遊粉じん濃度とその各成分ならびに浮遊粒子状物質の測定結果(第3報), 川崎市公害研究所年報, 3, 7~17(1975)
- 3)玉川勝美, 相原良之, 高橋陽子, 関敏彦：大気浮遊粉塵の変異原性の季節変動, 大気汚染学会誌, 23, 143~150(1988)
- 4)日本環境衛生センター：大気質精密モニタリング調査, 3~19(1988)

附表

池上測定所(ng/m³)

月	粉じん量 (ug/m ³)	アントラセン	フルオランテン	ピレン	2,3-BF	B(a)A	クリエン	B(k)F他	B(e)P	B(a)P	ハ ^o リレン	B(ghi)P	B(ah)A
4	151.93	0.063	1.314	1.233	0.258	1.484	2.643	4.401	1.558	1.679	0.510	1.982	0.430
	166.16	0.069	0.910	0.891	0.158	0.982	1.900	2.963	1.112	1.020	0.372	1.329	0.263
5	150.62	0.103	1.576	1.033	0.156	1.753	4.063	7.550	2.909	2.095	0.671	2.269	0.581
	159.42	0.109	1.463	1.416	0.221	1.449	3.369	5.270	2.060	1.577	0.425	1.933	0.400
6	116.57	0.094	1.507	0.887	0.155	1.312	2.421	4.821	1.786	1.747	0.476	1.950	0.381
	124.35	0.121	1.289	1.080	0.311	3.836	5.940	10.812	4.027	5.086	1.015	4.633	1.245
7	91.03	0.089	0.976	0.702	0.139	1.431	2.234	4.198	1.646	1.762	0.469	1.803	0.353
	145.82	0.113	1.472	1.580	0.210	1.167	2.157	2.783	1.199	1.180	0.398	1.383	0.152
8	104.65	0.094	1.766	1.447	0.201	1.079	2.403	2.711	1.120	0.946	0.301	1.246	0.117
	151.24	0.138	1.420	1.241	0.279	1.965	3.540	5.739	2.157	1.854	0.667	2.650	0.706
9	133.74	0.099	1.559	1.472	0.294	2.179	3.471	7.338	2.625	3.060	0.949	3.109	0.711
	111.14	0.137	2.539	3.312	0.606	2.793	4.920	6.106	2.440	2.111	0.825	2.612	0.359
10	146.87	0.077	1.356	1.637	0.261	1.572	3.050	4.864	1.776	1.697	0.628	2.310	0.332
	154.14	0.114	1.715	2.269	0.447	2.445	4.340	6.416	2.327	2.724	0.808	3.093	0.371
11	103.64	0.063	1.338	1.529	0.269	1.393	2.521	3.759	1.434	1.460	0.510	1.823	0.255
	255.14	0.313	4.894	6.476	1.682	7.826	11.889	17.761	6.480	8.929	1.478	9.022	1.375
12	187.25	0.117	3.319	3.914	0.653	2.225	3.249	4.629	1.779	2.005	0.662	2.571	0.225
	261.34	0.301	4.060	4.576	1.315	6.924	11.519	17.239	6.258	8.460	1.177	8.473	1.397
1	195.42	0.175	3.559	4.030	0.715	3.543	5.887	8.945	3.474	4.144	0.730	4.818	0.623
	184.36	0.167	3.988	5.264	1.067	3.337	4.714	6.663	2.565	3.252	0.821	3.681	0.445
2	177.83	0.116	4.184	5.475	0.793	2.691	4.418	5.949	2.160	2.324	0.842	3.070	0.393
	195.88	0.168	2.921	4.019	0.643	2.081	3.462	4.586	1.852	1.766	0.630	2.670	0.324
3	210.27	0.108	3.703	3.318	0.562	2.086	3.801	6.466	2.269	2.134	0.790	2.892	0.779
	116.93	0.125	2.303	2.705	0.698	3.882	6.425	10.154	3.549	3.775	0.823	4.363	0.766

公害研究所(ng/m³)

月	粉じん量 (ug/m ³)	アントラセン	フルオランテン	ピレン	2,3-BF	B(a)A	クリエン	B(k)F他	B(e)P	B(a)P	ハ ^o リレン	B(ghi)P	B(ah)A
4	118.49	0.090	1.028	1.000	0.392	2.915	3.899	11.167	3.736	5.805	1.280	5.683	1.241
	114.51	0.177	2.145	1.976	0.502	2.916	4.775	18.265	7.255	5.221	1.588	5.180	2.142
5	102.35	0.275	3.384	3.012	0.680	3.707	6.361	18.197	7.091	6.094	1.807	5.591	2.064
	93.12	0.030	0.472	0.422	0.086	0.345	0.926	2.546	0.912	0.719	0.448	1.383	0.342
6	88.46	0.051	0.714	0.575	0.135	0.628	1.324	3.699	1.304	1.296	0.441	1.608	0.366
	76	0.060	0.846	0.790	0.209	1.196	1.963	6.493	2.345	2.669	0.624	2.771	0.481
7	47.52	0.040	0.506	0.454	0.105	0.547	0.831	2.913	1.041	1.253	0.429	1.587	0.235
	54.5	0.016	0.181	0.178	0.026	0.170	0.308	1.357	0.399	0.538	0.265	1.024	0.132
8	45.05	0.031	0.309	0.287	0.075	0.261	0.480	2.343	0.736	0.668	0.548	1.331	0.321
	87.17	0.091	0.841	0.738	0.139	1.176	1.959	8.574	3.539	3.054	1.174	3.190	1.099
9	92.45	0.085	1.159	1.017	0.171	1.118	1.793	6.618	2.398	2.768	0.998	3.036	0.813
	25.69	0.025	0.228	0.245	0.048	0.307	0.642	2.731	0.938	0.687	0.507	1.377	0.234
10	92.3	0.038	0.514	0.527	0.080	0.427	0.954	3.073	1.120	0.897	0.574	1.605	0.255
	73.33	0.042	0.405	0.437	0.068	0.748	1.655	7.871	2.899	3.104	0.710	4.553	0.466
11	50.13	0.032	0.445	0.414	0.062	0.462	1.045	3.302	1.090	0.992	0.441	1.641	0.264
	195.48	0.227	2.756	3.071	0.973	9.498	14.629	22.801	7.760	9.632	2.280	9.643	1.781
12	58.35	0.033	0.460	0.472	0.090	0.567	1.077	2.611	0.850	0.954	0.475	1.278	0.177
	117.38	0.085	1.183	1.164	0.317	3.216	6.044	12.995	4.075	5.139	1.119	5.121	0.937
1	123.81	0.094	1.390	1.434	0.336	2.767	5.097	10.572	3.957	4.019	0.802	5.007	0.560
	54.89	0.046	0.753	0.789	0.141	0.790	1.467	3.306	1.007	1.131	0.478	1.741	0.199
2	74.42	0.045	0.958	0.893	0.190	1.613	3.362	6.032	2.114	2.023	0.609	2.366	0.477
	39.43	0.031	0.406	0.402	0.075	0.380	0.847	1.962	0.552	0.451	0.403	1.029	0.103
3	116.53	0.040	0.778	0.687	0.168	1.041	2.030	5.395	1.798	1.789	0.720	2.408	0.672
	81.44	0.094	0.827	0.829	0.174	1.724	3.541	7.711	2.556	2.380	0.800	3.486	0.451

中原測定所(ng/m³)

月	粉じん量 (ug/m ³)	アントラセン	フルオランテン	ピレン	2,3-BF	B(a)A	クリエン	B(k)F他	B(e)P	B(a)P	ヘリレン	B(ghi)P	B(ah)A
4	110.58	0.035	0.611	0.561	0.128	0.444	0.960	3.217	1.093	0.969	0.361	1.654	0.398
	96.6	0.056	0.631	0.577	0.131	0.794	1.392	5.631	2.089	2.189	0.533	2.687	0.570
5	78.21	0.030	0.447	0.352	0.063	0.296	0.679	2.508	0.843	0.693	0.316	1.229	0.233
	87.13	0.037	0.433	0.359	0.056	0.312	0.834	2.938	1.053	0.774	0.244	1.342	0.225
6	73.86	0.034	0.594	0.471	0.091	0.421	0.862	3.088	1.112	0.969	0.333	1.305	0.303
	74.44	0.043	0.595	0.524	0.103	0.514	0.915	4.081	1.551	1.435	0.283	2.082	0.359
7	34.8	0.049	0.784	0.708	0.134	0.756	1.068	4.010	1.475	1.731	0.519	1.684	0.420
	47.88	0.019	0.161	0.163	0.022	0.137	0.248	1.558	0.579	0.627	0.297	1.006	0.151
8	36.62	0.022	0.235	0.191	0.024	0.120	0.282	1.561	0.574	0.404	0.161	0.912	0.100
	71.37	0.046	0.457	0.385	0.088	0.347	0.695	2.465	0.951	0.829	0.329	1.339	0.337
9	84.64	0.037	0.630	0.509	0.086	0.559	1.130	4.368	1.629	1.526	0.541	2.246	0.457
	21.43	0.026	0.218	0.197	0.035	0.361	0.703	2.434	0.915	0.652	0.216	1.258	0.193
10	56.95	0.028	0.374	0.348	0.074	0.383	0.803	2.348	0.831	0.754	0.376	1.254	0.216
	66.49	0.037	0.341	0.342	0.062	0.532	1.112	4.666	1.701	1.921	0.431	2.705	0.384
11	48.95	0.031	0.367	0.346	0.077	0.569	1.165	3.044	1.055	1.030	0.343	1.473	0.244
	178.37	0.164	2.223	2.603	1.038	6.188	9.120	16.165	5.482	7.731	1.344	7.855	1.265
12	56.98	0.038	0.565	0.570	0.141	0.809	1.350	2.716	0.916	1.158	0.301	1.533	0.251
	125.09	0.104	1.289	1.316	0.469	3.773	6.809	12.644	4.034	5.355	0.799	5.443	1.084
1	92.05	0.082	1.052	1.009	0.220	1.739	3.186	6.513	2.339	2.319	0.555	3.207	0.485
	63.37	0.043	0.698	0.661	0.146	0.804	1.436	2.755	0.977	1.062	0.367	1.542	0.237
2	65.3	0.036	0.728	0.670	0.163	0.909	1.881	3.612	1.234	1.168	0.262	1.872	0.265
	37.77	0.028	0.377	0.323	0.069	0.365	0.754	1.586	0.521	0.448	0.172	0.902	0.136
3	116.67	0.038	0.652	0.546	0.126	0.638	1.408	3.302	1.156	1.100	0.369	1.579	0.349
	93.51	0.078	1.101	1.088	0.125	3.785	6.450	15.176	5.110	5.913	1.006	7.251	1.175