

高分解能 GC/MS を用いた多環芳香族炭化水素の分析

中山秀幸^(*)

要 旨

自動車排ガス測定局(以下、「自排局」という。)における浮遊粒子状物質(SPM)自動測定機の捕集ろ紙を流用し、高分解能 GC/MS による分析により多環芳香族炭化水素類(PAHs)の1時間単位の動向を調査した。

その結果、PAHs は自動車交通に影響を受けていることが示唆され、特にベンゾ(k)フルオランテン(BkF)、ベンゾ(b)フルオランテン(BbF)及びベンゾ(a)ピレン(BaP)は自排局の監視項目と良好な相関を示した。

キーワード：多環芳香族炭化水素、PAHs、ベンゾ(a)ピレン、BaP、SPM、自動車排ガス

はじめに

大気中には、物質の燃焼に由来する種々の化学物質が存在している。そのなかでも、PAHs は発がん性の疑われる化学物質群として、IARC(国際がん研究機関)において11物質、WHO(世界保健機構)において17物質がリストアップされている。日本においては、BaPが大気汚染防止法における「有害大気汚染物質の優先取り組み物質(21物質)」の一つに指定され、環境調査が実施されているものの、環境省の定めた調査手法はハイボリュームエアサンプラーを用いた24時間採取であることから、主要な発生源の一つである自動車交通との関係などについては不明な点も多い。

PAHs と自動車交通との関係については、比較的短時間におけるPAHsの濃度と自動車交通の指標である窒素酸化物、一酸化炭素等の濃度との比較をすることによって調べることが出来ると考えられるが、多くの人員を要するなど現実的には難しいところがある。

そこで、佐賀県では自動車交通の影響を把握するため、自排局を設置し1時間ごとの窒素酸化物、一酸化炭素、SPM(10 μ m未満)等の測定を行っていることから、これを自動車交通の指標値として用いることとした。また、PAHs濃度は、サンプル量が少なくなるものの、自排局におけるSPMの測定がろ紙に捕集することによって行われることから、これを高分解能GC/MSを用いて高感度分析することにより求め、両者の関係について調べた。

(*)：現衛生薬業センター

調査方法

1 試料採取

佐賀県内 3 箇所に設置されている自排局のうち曾根崎局（鳥栖市、国道 3 号線沿線）における、2002 年 8 月 7 日午前 7 時から 8 月 8 日午前 7 時までの SPM ろ紙を試料とした。

2 抽出及び精製

SPM ろ紙はステンレス製のはさみを用いて時間毎に切り離し、内部標準物質として重水素でラベルされたベンゾ(a)ピレンを 0.8ng 添加後、ジクロロメタン（10ml × 3 回）を用いて超音波抽出した。抽出液はヘキサン 10ml に転溶し、5%塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフを用いて PAHs 分画を分取した。さらに、PAHs 分画はトルエン 1ml に転溶した後、シリンジスパイクとして重水素でラベルされたクリセンを 0.8ng 添加、窒素気流下で 100 μl まで濃縮したものを GC/MS 分析試料とした。

3 GC/MS 分析

PAHsのうち、構造式がC₂₀H₁₂で表されるBkF、BbF及びBaP、C₂₂H₁₂で表されるインデノ(1,2,3-cd)ピレン(IcdP)及びベンゾ(g,h,i)ペリレン(BghiP)の計 5 物質を測定の対象とし、二重収束型ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた選択イオン検出方式(SIM)による分析を行った。ガスクロマトグラフ及び質量分析計の分析条件をTable1 に示す。

Table 1. Analytical conditions of GC/MS

GC(HP6890)	Column	: DB-5MS (60m × 0.32mm I.D., 0.25 μ m film thickness)
	Ramp of oven temp.	: 130 (1min.) - 10 /min. - >300 (32min.)
	Carrier gas	: He, 1ml/min (constant flow)
	Injection volume	: 1.0 μ l (splitless)
MS(JMS-700)	Interface temp.	: 300
	Ion source temp.	: 300
	Trap current	: 500 μ A
	Electron energy	: 40eV
	Accelerating voltage	: 8kV
	Resolution	: >10,000 (SIM)
	Lock mass	: PFK :242.9856
	Monitor ions	: C ₂₀ H ₁₂ :252.0939, 250.0783 C ₂₂ H ₁₂ :276.0939, 274.0783

結果及び考察

全ての PAHs 濃度は Figure1 に示すとおり、時間ごとに変動し、交通量の最も少ない夜間の時間帯に最低濃度となった。最高濃度との比は、最も小さいものでも 7.4 倍 (BaP)、最大では 16 倍 (IcdP) も変動しており、道路交通により影響を受けているものと示唆された。

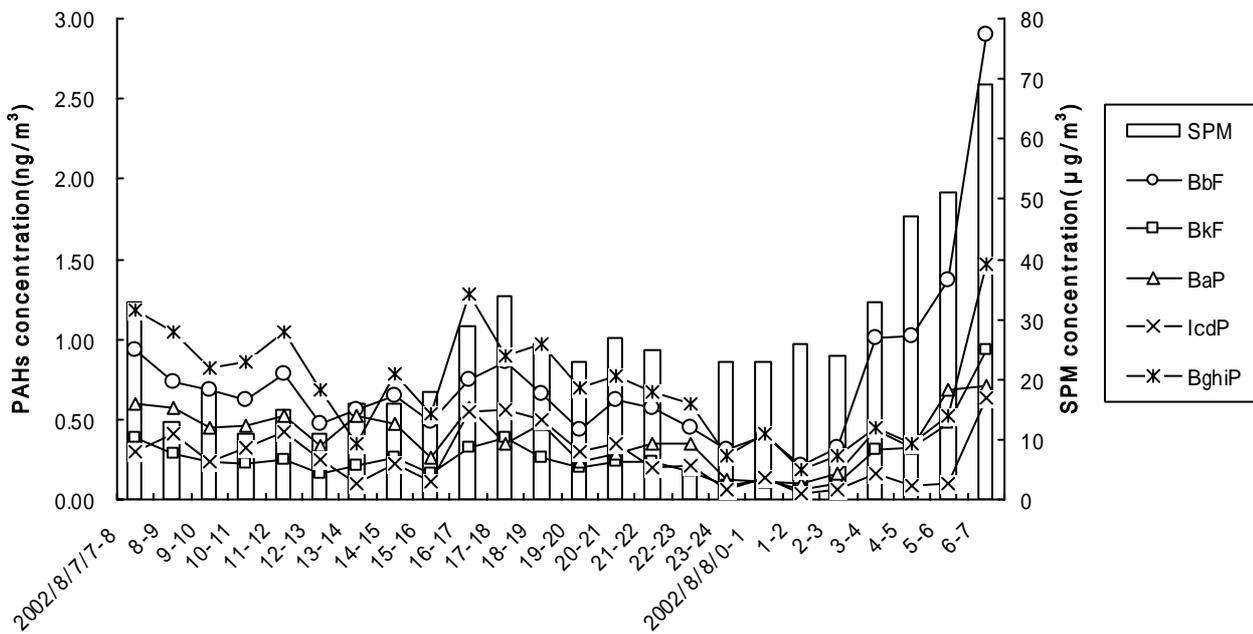


Figure1. Diurnal variation of PAHs and SPM concentration on August 7-8,2002

さらに、自排局における監視項目との関係について検討を行ったところ、Table2 に示すとおり、BbF、BkF 及び BaP は監視項目すべてにおいて有意な相関がみとめられたことから、この 3 物質については道路交通の影響を強く受けていることが考えられた。一方、IcdP 及び BghiP については、CO との相関はみとめられるものの、他の項目との相関は乏しい結果となった。

Table 2. Correlations between PAHs and SPM,NO,NO₂,NO_x and CO

	BbF	BkF	BaP	IcdP	BghiP
SPM	0.81 ^{**}	0.79 ^{**}	0.33 [*]	0.22	0.22
NO	0.84 ^{**}	0.81 ^{**}	0.65 ^{**}	0.15	0.35
NO ₂	0.36 [*]	0.37 [*]	0.71 ^{**}	0.24	0.47 [*]
NO _x	0.83 ^{**}	0.81 ^{**}	0.69 ^{**}	0.17	0.38
CO	0.50 ^{**}	0.56 ^{**}	0.59 ^{**}	0.46 [*]	0.66 ^{**}

**: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$

久保ら¹⁾は、神奈川県内の道路沿線においてPAHs 6 種類を毎月 1 回、1 週間連続し 1 年間にわたって採取・測定した結果、8~20 倍の日変動があったと報告し、変動の要因として、人間の活動量 (=交通量) 及び気象条件あるいは異なる発生源の影響を挙げている。今後、このようなパラメーターについても考慮することにより、さらに解析の精度が向上するものと考えられる。

参考文献

1)久保隆、小野敏路、浦野紘平：多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性，大気環境学会誌，37(2)，131-140(2002)