

資料

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) における多環芳香族炭化水素の分析条件検討Examination of Analysis Condition for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
in Fine Particulate Matter (PM_{2.5})

西中須 暁子 平瀬 洋一 赤崎 昭一

1 はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に係る環境基準が2009年に追加されて以降、当県においてもPM_{2.5}の成分分析を順次開始しており、2013年度秋からイオン成分を、2014年度秋から無機元素成分を分析している。本県のPM_{2.5}の成分組成は、イオン成分と無機元素成分を合わせ、約30~50%を占めているが、その他の成分は不明である。

そこで、当センターにおいて分析可能な他の成分として、化石燃料等の燃焼時の副生成物であり、その種類によって、燃料の種類及び燃焼の状況が推測される、ベンゾ [a] ピレンを含む多環芳香族炭化水素 (以下「PAH」という。) の分析条件等の検討を行った。また、実試料を用いて濃度比による発生源推定の検討を行った。

2 分析方法

2. 1 分析法

「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル¹⁾ (以下、「マニュアル」という。)」の「多環芳香族炭化水素測定方法 (HPLC法)」に沿って、抽出溶媒にはジクロロメタン10mLを使用し、超音波抽出後、7mL分取したものを窒素ガス吹きつけで濃縮し、アセトニトリルで1mLに定容したものを分析溶液とし、HPLC-蛍光法で測定を行った。

2. 2 使用試薬等

2. 2. 1 標準試薬

標準試薬として和光純薬工業(株)製の混合標準 (PAH Solution Mix) 及びベンゾ [e] ピレン (BeP) 標準溶液 (50µg/mL in Toluene) を使用した。混合標準の組成について表1に示す。

2. 2. 2 有機溶媒

アセトニトリル、ジクロロメタンについては、和光純

薬工業(株)の「高速液体クロマトグラフ用」を使用。

表1 混合標準 (PAH Solution Mix) の組成

物質名	略称	備考
アセナフテン		各物質含有量 0.2mg/mL
アセナフチレン		
アントラセン		
ベンゾ[a]アントラセン	BaA	in CH ₂ Cl ₂ : MeOH (1:1) 1 mL
ベンゾ[a]ピレン	BaP	
ベンゾ[b]フルオランテン	BbF	
ベンゾ[ghi]ペリレン	BgPe	
ベンゾ[k]フルオランテン	BkF	
クリセン	Chr	
ジベンゾ[a,h]アントラセン	DBA	
フルオランテン	Flu	
フルオレン		
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	IP	
ナフタレン		
フェナントレン		
ピレン	Pry	

2. 2. 3 濃縮用高純度窒素ガス

純度>99.9999%の高純度窒素ガスを使用

2. 3 使用機器等

高速液体クロマトグラフ-分光蛍光検出器

: HEWLETT PACKARD社 HP1100

カラム: Mightysil RP-18 GP II 250×4.6 (5µm)
(関東化学社製)

2. 4 初期条件

初期条件については、表2のとおり。

表2 分析初期条件

注入力：20μL			
流量：1.0mL/min			
溶離液組成：(超純水：アセトニトリル) (min)			
30:70(15)→(5)→10:90(10)→(5)→30:70 Total：35min			
検出器波長(波長単位：nm)			
時間(min)	励起波長	蛍光波長	ターゲット
12.5～14.5	250	435	Flu
14.5～16	320	391	Pyr
16～21	270	400	Chr, BaA
21～24	295	420	BbF, BkF, BaP
24～25	286	397	DBA
25～26.2	300	500	IP
26.2～	295	432	BgPe

3 結果

3.1 最適条件の検討

3.1.1 検量線

測定対象物質は、混合標準に含まれている物質の中で、マニュアルに記載されている10物質とした。検量線範囲については、IPをのぞき、0.5～10ng/mLの6点検量線を

作成し、IPはピーク確認のできなかった0.5ng/mLを除く、1～10ng/mLの5点検量線を作成した。

混合標準を用いて初期条件で検量線を作成したところ、IP及びBgPeを除き、相関係数0.999以上の良好な検量線が得られた。IP及びBgPeについても、相関係数0.99前後の検量線が得られた。なお、各物質の同定については、単独標準を分析し確認を行った。

3.1.2 回収率

初期条件において、低濃度試料ろ紙及びブランクろ紙を使用し、添加回収試験を行った。

ろ紙はそれぞれ4等分に切り分け、そのうち2検体はそのまま分析を行い、残り2検体に、それぞれ2ng/mLの標準溶液1mLを添加し、回収試験を行った。

表3にその結果を示す。IP及びBgPeを除き、良好な回収率を得られ、また、今回の低濃度試料とブランクろ紙では大きな違いは見られなかった。

また、10ng/mLの混合標準液を同様に添加し、回収試験を行ったが、最も回収率の悪いIPで128%と、回収率は同程度であった。

表3 添加回収試験結果

(単位：ng/mL) 物質名	低濃度試料ろ紙				ブランクろ紙			
	添加有平均	添加無平均	回収量	回収率(%)	添加有平均	添加無平均	回収量	回収率(%)
Flu	2.11	0.07	2.04	102	2.09	0.07	2.02	101
Pyr	2.06	0.03	2.03	102	2.00	0.10	1.90	94.8
Chr	2.21	0.16	2.05	103	1.96	0.16	1.80	90.2
BaA	2.06	-0.06	2.12	106	1.91	-0.06	1.97	98.5
BbF	2.11	0.09	2.02	101	1.89	0.09	1.80	90.3
BkF	2.1	0.06	2.04	102	1.99	0.06	1.93	96.5
BaP	2.06	0.09	1.97	98.7	1.97	0.09	1.88	94.1
DBA	2.09	0.04	2.05	103	1.96	0.04	1.92	96.0
IP	2.29	-0.54	2.83	142	2.70	-0.54	3.24	162
BgPe	2.44	-0.16	2.60	130	1.95	-0.16	2.12	106

3.1.3 検出下限値及び定量下限値

IP以外は0.5ng/mL標準を、IPは、1ng/mL標準をそれぞれ10回測定して算出した。初期条件における装置下限値の結果を表4に示す。

なお、操作ブランクの分析値はほとんど検出されなかったため、装置下限値を採用した。

表4 初期条件における装置下限値

物質名	検出下限値(ng/mL)	定量下限値(ng/mL)
Flu	0.1	0.5
Pyr	0.1	0.4
Chr	0.1	0.5
BaA	0.05	0.2
BbF	0.05	0.2
BkF	0.01	0.04
BaP	0.02	0.05
DBA	0.02	0.05
IP	0.5	1.7
BgPe	0.2	0.5

3. 2 BePの追加及び分離不十分な物質の再検討

マニュアルに記載されているが、使用した混合標準に含まれていないBePについては、BaPとの組成比により発生源からの遠近を推定することが可能と報告²⁾されているため、BePを追加しての一斉分析の検討を行った。

混合標準にBePを添加した新しい混合標準液を調整し、初期条件で分析を行ったが、BbFと分離できず、ピークが確認できなかった。また、初期条件においては、ChrとBaA、BbFとBkF、IP及びBgPeについても、ピークが完全分離できていなかったことから、分析条件の再検討を行うこととした。

3. 2. 1 分析条件の再検討

溶離液組成及び流速についての検討を行い、溶媒に使用するアセトニトリルの組成比とグラジエント条件を決定した。また、溶離液流速については、1.0mLが最も適していた。

新たに検討して決めた条件は以下のとおり。

流量：1.0mL/min

溶離液組成：(超純水：アセトニトリル) (min)

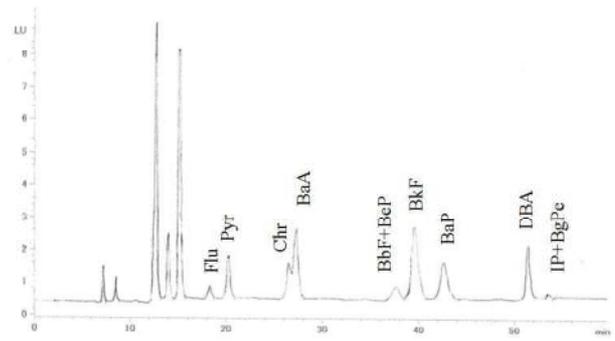
35:65(45)→(5)→15:85(8)→(2)→35:65 Total：60min

新たな条件で分析を行った結果、Chr及びBaAの分離が上昇した。また、BbF及びBkFの分離も改善された。一方、追加したBeP及びBbFの分離はできなかった。リテンションタイムについては、波長を変えることで確認できたが、リテンションタイムが近すぎるため分析途中で波長を変えることは不可能であった。そこで、ある測定波長において、片方しか検出されないことを利用した測定ができないか検討を行った。

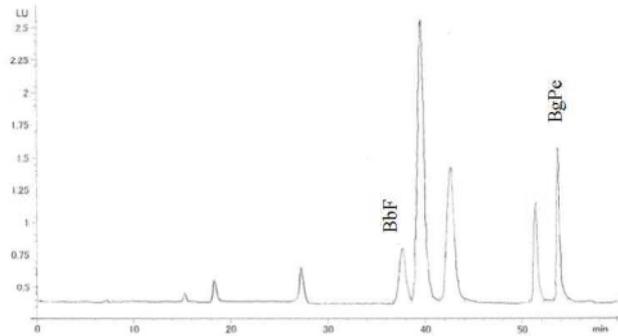
BeP及びBbFの合計値で定量を行ったのち、測定波長を変えることでBbFのみ定量を行い、BePについては計算により算出する方法を検討した。同様に分離が不十分であるIP及びBgPeについても、同じように測定を試みた。この方法で分析ができれば、2物質の合計値でピークが確認された場合にのみ、それぞれの物質の測定を行えばよいため、分析の効率化が図れると考えた。

この条件で分析を行い、得られたクロマトグラムを図1に、各物質の検量線を図2にそれぞれ示す。

また、条件検討結果による分析条件を表5及び表6に示す。



(A) 一斉分析 (10ng/mL標準)



(B) BbF及びBgPe分析 (10ng/mL標準)

図1 新条件によるクロマトグラム

表5 新たに設定した一斉分析条件

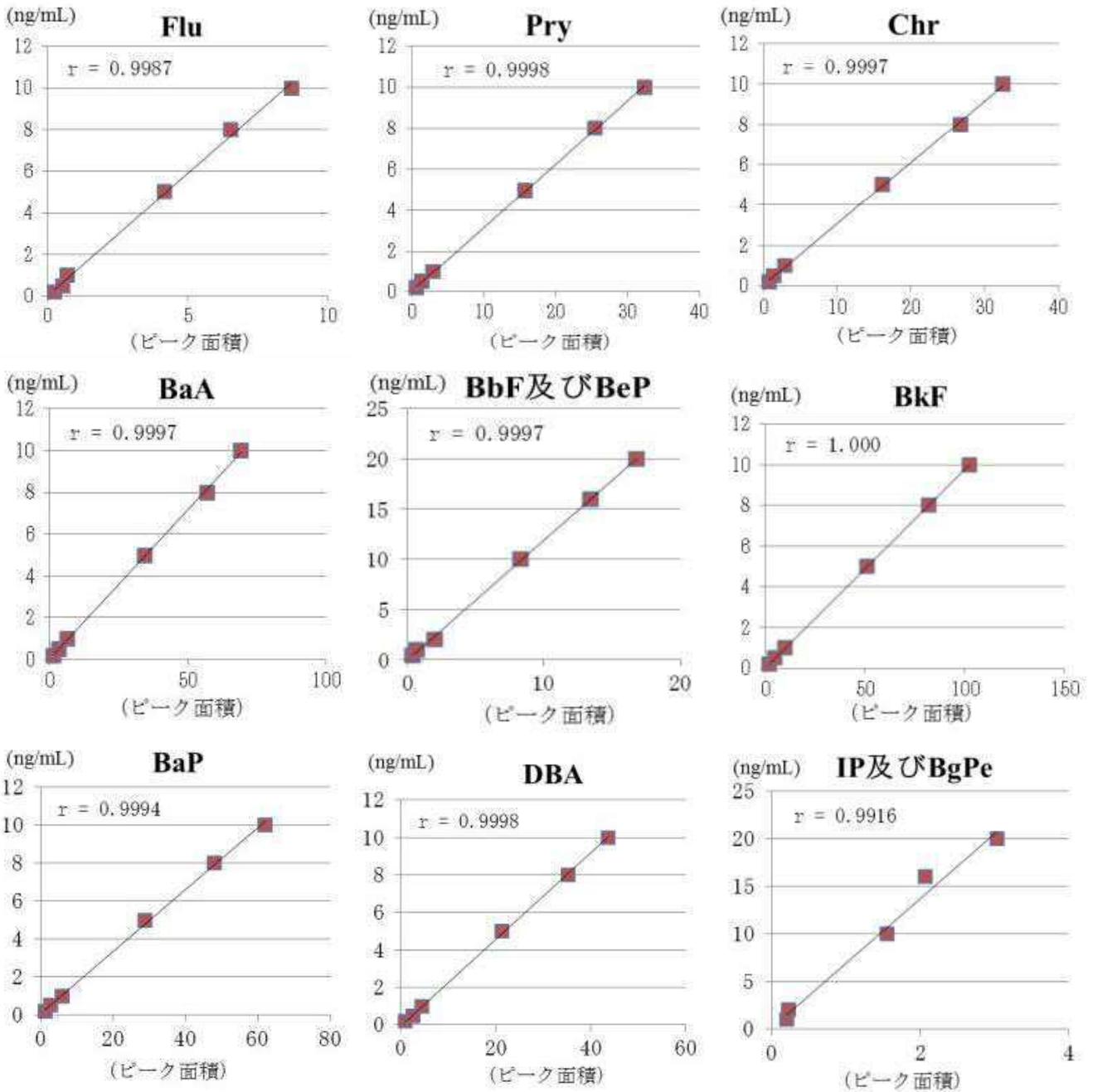
流速：1.0mL/min			
溶離液組成：(超純水：アセトニトリル) (min)			
35:65(45)→(5)→15:85(8)→(2)→35:65 Total：60min			
波長条件 (波長単位：nm)			
時間(min)	励起波長	蛍光波長	ターゲット
17 ~19.5	250	435	Flu
19.5~24	320	391	Pyr
24 ~30	270	400	Chr, BaA
30 ~44	295	420	BbF+BeP, BkF, BaP
44 ~52.5	286	397	DBA
52.5~60	300	500	IP+BgPe

表6 BbF及びBgPeを個別に測定する条件

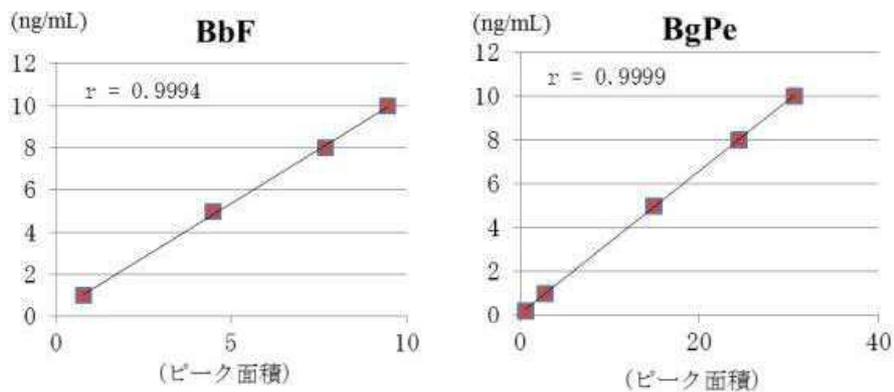
流速：1.0mL/min			
溶離液組成：(超純水：アセトニトリル) (min)			
35:65(45)→(5)→15:85(8)→(2)→35:65 Total：60min			
波長条件 (波長単位：nm)			
時間(min)	励起波長	蛍光波長	ターゲット
0~44	250	500	BbF ^{*1}
44~60	295	420	BgPe ^{*2}

*1 設定波長でBePが検出されないことを確認済み

*2 設定波長でIPが検出されないことを確認済み。



(A) 一斉分析における各物質



(B) BbF及びBgPe個別測定

図2 新条件による検量線

表5及び表6の条件にて、別日に再度検量線を作成し、再現性を確認した。また、各物質の単体標準を測定し、リテンションタイムでピークの同定も実施し、いずれの確認においても良好な結果が得られた。

3. 3 新条件による分析の検討

これまでの検討から得られた条件により、次の検討を行った。

3. 3. 1 検量線の確認と下限値

検量線については、すべての物質において、0.5ng/mLから10ng/mLにて検量線作成可能となった。相関係数に

についても2物質の合計値であるBbF及びBeP、IP及びBgPeを除けば、最も低いDBAで、0.998となった。

ただし、BeP及びIPについては、乖離度が20%を超えるものがあった。どちらも単体で測定できず、計算により求めている項目であるため、直接測定できるような条件検討が必要と思われる。

検出下限値及び定量下限値については、ほとんどの物質において、操作ブランクから検出されないため、装置下限値を採用した。

表7に新条件で測定した検出下限値及び定量下限値を示す。多くの物質で目標定量下限値³⁾を上回っていることから、さらなる精度の向上が必要である。

表7 検出下限値及び定量下限値

物質名	(ng/mL)		大気中濃度換算 (ng/m ³)		目標定量下限値 ³⁾ (ng/m ³)
	検出下限値	定量下限値	検出下限値	定量下限値	
Flu	0.1	0.4	0.032	0.11	0.05
Pyr	0.1	0.4	0.025	0.085	0.05
Chr	0.1	0.3	0.020	0.068	0.05
BaA	0.1	0.3	0.021	0.069	0.05
BbF	0.1	0.2	0.014	0.046	0.05
BeP	0.2	0.8	0.056	0.19	0.05
BkF	0.1	0.3	0.023	0.077	0.05
BaP	0.1	0.3	0.018	0.061	0.011
DBA	0.1	0.2	0.013	0.042	0.05
IP	0.2	0.6	0.045	0.15	0.05
BgPe	0.1	0.3	0.022	0.073	0.05

3. 3. 2 ダミー試料の測定と二重測定

新条件での分析が可能か確認するため、BaPなどを必ず含むと考えられる、喫煙者の喫煙時の呼気を捕集したダミー試料におけるPAHの測定を行った。ダミー試料は喫煙者の喫煙時の呼気2回分をビニール袋に捕集し、ろ紙へ吸着させたものであり、ろ紙は薄茶色に着色していた。

このろ紙を4等分し、うち2検体の二重測定を行った。また残り2検体に2ng/mL標準試料1mLをそれぞれ添加し、添加回収試験を実施した。

表8に測定結果を示す。多くの物質が検出及び数値化された。2検体間についても、Flu及びDBAは片方のみで検出されたが、他の物質は概ね同程度の値を示した。物質によりばらつきが生じた原因は、捕集した試料が均一でないために、このような状況が生じるものと思われる。

なお、超音波抽出後のろ紙には茶色の着色が残って見られたため、完全に抽出できたかは不明である。高濃度試料の場合は、再抽出の必要性について検討する必要があると思われる。

表8 新条件によるダミー試料の測定結果

濃度 (ng/mL)	ダミー試料1-1	ダミー試料1-2
Flu	0.8	<0.3
Pyr	<0.1	<0.1
Chr	<0.09	<0.09
BaA	6.2	4.5
BbF	3.1	2.7
BeP	1.8	1.6
BkF	(0.1)	(0.1)
BaP	1.3	1.2
DBA	0.4	<0.05
IP	<0.2	<0.2
BgPe	0.6	0.6

* () 書きは検出下限値以上、定量下限値未満

3. 3. 3 添加回収試験

表9に添加回収試験の結果を示す。ブランクろ紙に添加回収したものについては、おおむね良好な回収率を得られたが、直接測定ができない物質 (BeP及びIP) については回収率が悪かった。また、ダミー試料に添加したものについて、ばらつきが大きいのは、検体本来の差もあるためと考えられる。

表9 添加回収試験結果 (2ng/mL標準試料1mL添加)

濃度 (ng/mL) 回収率 (%)	ブランク1		ブランク2		ダミー試料1-3*		ダミー試料1-4*	
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
Flu	2.31	116	1.74	87.1	0.87	43.7	1.32	65.9
Pyr	2.11	105	1.83	91.6	1.99	99.6	2.26	113
Chr	2.30	115	1.98	99.2	2.33	117	3.75	188
BaA	2.28	114	1.87	93.5	0.50	25.1	4.70	235
BbF	2.60	130	2.20	110	0.40	20.2	2.28	114
BeP	2.40	120	2.45	122	5.34	267	3.40	170
BkF	2.37	118	1.97	98.7	2.64	132	3.01	151
BaP	2.38	119	1.90	95.1	1.55	77.7	2.75	137
DBA	2.36	117	1.93	96.3	2.17	109	2.16	108
IP	2.69	134	1.29	64.4	10.4	518	6.66	333
BgPe	2.50	125	2.13	107	1.65	82.6	2.33	116

*ダミー試料の値については表4のダミー試料の平均値で補正してある。

3. 3. 4 分析途中の感度変動

表10に測定開始24時間経過後（検量線及び装置下限値測定後）、5ng/mL標準試料を再度測定した結果を示す。BePを除き、乖離率は10%を下回っており、結果は良好であった。BePも乖離率が10%前後であり、分析実施中の感度変動は、小さいと考えられることから、分析結果の妥当性が確認できた。

表10 分析途中の感度変動に伴う乖離率

物質名	濃度 (ng/mL)	乖離率 (%)
Flu	5.25	-5.0
Pyr	5.07	-1.5
Chr	5.07	-1.4
BaA	5.08	-1.6
BbF	5.25	-5.0
BeP	4.42	11.5
BkF	5.27	-5.4
BaP	5.00	0.0
DBA	5.17	-3.4
IP	5.31	-6.2
BgPe	5.35	-7.0

3. 3. 5 実試料への応用

実際の試料へ適用できるか確認するため、PM_{2.5}高濃度予測日に環境保健センターで捕集した、高濃度時試料(テフロンろ紙、12時間捕集)3検体について分析を実施した。

(1) 使用した試料

検体1 2015年12月16日 0:00～12:00捕集

(質量濃度：37.5μg/m³)

検体2 2015年12月16日 12:00～24:00捕集

(質量濃度：14.2μg/m³)

検体3 2015年12月17日 0:00～12:00捕集

(質量濃度：10.0μg/m³)

添加回収 ブランクろ紙に5ng/mL標準液を添加

分析には、それぞれろ紙の4分の1を使用。

(2) 分析結果

表11に分析結果を示す。検体1においては、ほとんどの物質が数値化されたが、一部の物質で検出下限値以上定量下限値未満であった。検体2においては、検体1に比べ、定量下限値未満が増えたものの、すべて検出下限値以上を示した。検体3においては、すべて定量下限値未満又は検出下限値未満であった。なお、ブランク(テフロンろ紙)については、すべて検出下限値未満であった。また、添加回収においては、概ね良い回収率が得られた。

表11 実試料での分析結果

大気換算濃度 (ng/m ³)	ブランク	検体 1	検体 2	検体 3	添加回収 (ブランク添加)	
	大気換算濃度	大気換算濃度	大気換算濃度	大気換算濃度	測定濃度 (ng/mL)	回収率 (%)
Flu	<0.13	0.56	(0.34)	<0.13	4.53	90.6
Pyr	<0.051	0.34	0.24	(0.053)	4.34	86.8
Chr	<0.041	0.36	0.18	(0.071)	4.72	94.5
BaA	<0.041	(0.13)	(0.064)	<0.041	4.73	94.6
BbF	<0.028	0.49	0.27	(0.081)	5.42	108
BeP	<0.11	(0.33)	(0.20)	<0.11	4.48	89.8
BkF	<0.046	0.16	(0.12)	<0.046	4.96	99.1
BaP	<0.037	0.19	(0.10)	(0.055)	4.54	90.8
DBA	<0.025	0.085	0.089	<0.025	4.93	98.9
IP	<0.091	0.79	0.45	<0.091	4.36	85.7
BgPe	<0.044	0.30	0.24	(0.092)	5.26	105

※ () 書きの値は、検出下限値以上、定量下限値未満

3. 3. 6 PAH濃度比による発生源推定

表12に示すように、検体1及び2において検出されたPAHの濃度比について検討を行った。その結果、両検体とも同じように、発生源として、「樹木燃焼、石炭燃焼」を示す値となった。また、発生源からの距離も遠方であることが示唆されたため、今回の高濃度要因は遠方からの石炭燃焼によるものと推察される。

表12 PAHの濃度比

	検体1	検体2	区 分
Flu/Pyr	1.65	1.42	<0.6 : 石油, 0.6-1.0 : 石油燃焼, >1.0 : 樹木燃焼 (1.4 : 石炭燃焼) ⁴⁾
IP/(IP+ BgPe)	0.72	0.65	<0.2 : 石油, 0.2-0.5 : 石油燃焼, >0.5 : 樹木・石炭燃焼 ⁵⁾
BaP/BeP	0.58	0.50	1に近いほど発生源から近い

* 検体3については、すべて検出下限値未満のため省略

4 まとめ

新たに検討した条件でPM_{2.5}中の多環芳香族炭化水素の分析を実施した結果、比較的良好な結果が得られた。また、物質比による要因の検討についても、応用可能と考えられる。今回の結果から、質量濃度30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であれば、十分利用可能と考えられた。

今後の課題としては、より高濃度の実試料における妨害物質の状況確認が必要であり、また、定量下限をさらに下げる必要があることや、現在の条件において単体で測定できない物質について、単体での測定を可能にするためのさらなる条件検討を行うなど、より正確な分析条件の設定が必要である。

参考文献

- 1) 環境省；大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル，平成25年6月28日
- 2) Rogge W. F., Hildemann L. M., 他；Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, Environmental Science & Technology, 27, 636~651 (1993)
- 3) 環境省；有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成23年3月
- 4) Lima A. L. C., Farrington J. W., 他；Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment-a review, Environmental Forensics, 6, 109~131 (2005)
- 5) Yunker M. B., Macdonald R. W., 他；PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAHs ratios as indicators of PAH source and composition, Organic Geochemistry, 33, 489~515 (2002)