

報 文

相対保持時間指標を用いるキャピラリーガスクロマトグラフィー/
質量分析法による大気粉じん中の多環芳香族炭化水素の分析小田 淳子^{®*}, 市川 省吾^{*}, 森 忠 繁^{*}Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by capillary
GC/MS method with programmed temperature relative retention indexJunko ODA, Syogo ICHIKAWA and Tadashige MORI^{*}^{*} Okayama Prefectural Institute for Environmental Science and Public Health, 739-1, Uchio,
Okayama-shi, Okayama, 701-02

(Received 13 February 1996, Accepted 4 April 1996)

An analytical method to quantify 30 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), including two-to seven-ring ones such as naphthalene to 3,4,8,9-dibenzopyrene, in airborne particulates was studied by capillary gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Identification of unknown PAH from samples was performed by using their mass spectra and the programmed temperature retention index (PTRI) value of standards. Particulates collected on quartz-fiber filters were extracted with benzene/ethanol (4 : 1) by ultrasonication and their extracts were successively purified on a silicagel column containing 5 %-water with 40 ml of 30 %-benzene/hexane. The recoveries of PAHs with molecular weights higher than phenanthrene were over 68 %. Twenty PAH compounds in 22 airborne particulate samples collected from five stations were quantified by GC/MS (SIM). As a result, the five PAH profiles were nearly identical and showed independent differences in concentrations among the sampling stations. Even when GC conditions were different, the PTRI values, which were measured with four types of methyl silicone capillary column, indicated small coefficients of variation, from 0.6 to 1.4 % for thirty PAHs. Ninety-two compounds, including two- to seven-ring alkyl-PAHs and sulfurheterocyclics, in an airborne particulate sample were identified from their mass spectras and the standard PTRI values. Therefore, the GC/MS method combined with the PTRI value was useful for determination of PAH in airborne samples.

Keywords : polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH); capillary GC/MS; airborne particulate; programmed temperature retention index; PAH profile.

1 緒 言

ベンゾ[a]ピレン (BaP) を代表とする多環芳香族炭

化水素 (PAH) は強い発がん性を有し、その主な生成要因は石炭、石油等化石燃料の不完全燃焼によることが知られている。Lao らは、石英繊維濾紙上に捕集した大気粉じんに BaP 以外の 70~90 種類を超える縮合環 2~7 環式の PAH が存在することを報告し¹⁾、これらの

^{*} 岡山県環境保健センター: 701-02 岡山市内尾 739-1

多くは変異原性を有することが明らかにされている²⁾。BaPを含むPAH分析はHPLCを用いた測定法が多く報告されているが^{3)~14)}、HPLC法ではBaPを濾紙から抽出する前処理操作が簡便で、蛍光検出器が選択性及び感度に優れている等の利点がある。しかし、PAHは物質の種類によって応答する蛍光波長が異なるので、同時分析するためには幾つかのグループごとにタイムプログラムで波長を変える必要があり⁹⁾¹³⁾、更に蛍光を持たない物質があるため分析対象が限定されてくる。一方、GC/MSを用いた測定ではPAHが強い分子イオンを生ずるため、これをモニターすることで高感度な多成分分析が可能であるが、構造異性体のPAHは全く同じ質量スペクトルパターンを呈する特性がある。

アメリカの環境保護局(EPA)は、人体への影響が懸念される無置換型PAH(parent PAH)をリストアップし、17物質の分析法を公定法(Method TO13)で規定している¹⁵⁾。これらはすべて環境庁のプライオリティーリストにも収載されており¹⁶⁾、大気中には極めて頻繁にこれらの存在が確認されている。PAHの環境に与える影響を評価するうえでは、大気中濃度を把握しそのPAHプロファイルを明らかにすることが極めて重要であると考えられる。本論文では、EPA及び環境庁のリストアップを参考にして、parent PAHとその構造異性体及びその複素環PAH(チオフェン類)を含む30物質を対象としたキャピラリーカラムGC/MSによる同時分析法を検討した。又、GC保持時間の情報を相対化したリテンションインデックス(programmed temperature retention index, PTRI)値を使ってPAH構造異性体を同定する方法について検討した。HPLC分析のための粉じん抽出法にカラムクロマトグラフィー前処理を追加して、試料のクリーンアップ化を図り、GC/MS測定する方法を環境大気粉じんに適用した。この方法によって、低濃度のPAHを高感度に定量することが可能になり、質量スペクトルとPTRI情報を組み合わせた未知物質検索により多種類のPAHを同時同定できたので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

分析対象物質(Table 1)は2~7環式のPAH 30物質であり、これら標準物質は東京化成製及びシグマアルドリッチジャパン製を購入した。内標準物質のフルオランテン-d₁₂はシー・アイ・エル・ジャパン製を購入した。水酸化ナトリウム、リン酸及びリン酸二水素ナトリウムは和光純薬製試薬特級、カラムクロマトグラフィー

用シリカゲルは和光純薬製C-200を使用した。無水硫酸ナトリウム、エタノール、ベンゼン及びヘキサンは残留農薬分析用試薬(和光純薬製)を使用した。リン酸緩衝水溶液はリン酸二水素ナトリウム0.1 M水溶液に、リン酸を加えてpH 2の溶液を調製した。検量線用の標準溶液は、各PAHについて100 µg/mlの標準原液を作製し、これら30物質を混合して濃度1~500 ng/mlとなるよう調製した後、内標準溶液(1.0 µg/ml) 1 mlを加えて10 mlとした。

2.2 分析対象試料

分析対象試料は1991年8月と12月に、県内の5地点で採取した環境大気粉じん22試料を使用した。試料は紀本工業製ハイボリュームエアサンプラーModel-120F型を用いて流量1500 l/minで24時間採取した。捕集用濾紙はPallflex製石英繊維濾紙2500QAT-UPを使用した。

2.3 試料の前処理

大気粉じんを採取した石英繊維濾紙を直径45 mmの円形に切り取り、細切して10 ml試験管に入れ、ベンゼン-エタノール(4:1) 5 mlを加えて気泡を取り去った後、20分間超音波抽出した。抽出液2 mlを別の10 ml試験管に分取し、5%水酸化ナトリウム水溶液1 mlを加えて1分間振り混ぜかき混ぜた後、3000 rpmで10分間遠心分離した。次いでこのベンゼン相1 mlを別の10 ml試験管に分取し、pH 2のリン酸緩衝水溶液1 mlを加えて1分間振り混ぜかき混ぜた。この溶液を3000 rpmで10分間遠心分離して水相と有機相を分離した。

2.4 試料抽出液のクリーンアップ処理

2.3で分離した有機相のベンゼンに無水硫酸ナトリウムを加えて脱水、このベンゼン抽出液を窒素気流で乾固し、ヘキサン1 mlに溶解した。PAHの精製は、ヘキサンの試料溶液をシリカゲルカラムに負荷してカラムクリーンアップを行った。シリカゲルカラムは、5%含水シリカゲルC200 5 gをあらかじめヘキサンに懸濁させて直径1 cmのカラムクロマト管に充てんした¹⁷⁾¹⁸⁾。次に試料のヘキサン溶液をカラムクロマトのヘッドに負荷し、最初ヘキサン15 ml(フラクション1)で溶出した後、30%ベンゼン-ヘキサン40 ml(フラクション2)、ベンゼン40 ml(フラクション3)の順で溶出した。各溶出液を32°Cの水浴上でロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、ベンゼンを加えて1 mlにした。PAHの定量はフラクション1~3に検量線と同濃度になるよ

う内標準溶液を加えて, GC/MS で測定した.

2・5 GC/MS 装置及び分析条件

使用した GC/MS 装置と条件を次に示した.

質量分析装置: 日本電子製 JEOL JMS-DX303, ガスクロマトグラフ: HP5890J, GC カラム: Methyl Silicone (Supelco, Quadrex MS) i.d. 0.25 mm, 25 m, 0.25 μ m film, カラム温度: 50°C (2 min hold) $\rightarrow$ (20°C/min) $\rightarrow$ 160°C- (5°C/min) $\rightarrow$ 210°C- (10°C/min.) $\rightarrow$ 300°C, 注入口温度: 270°C, 注入方法: スプリットレス, キャリヤーガス: He 90 kPa, イオン源温度: 230°C, インタフェース温度: 300°C, イオン化電圧: 70 eV, 加速電圧: 3 kV, イオン化電流: 300 μ A, GC/MS による定量はそれぞれの PAH の分子イオンをモニターイオンに設定して, 選択イオン検出法 (SIM) で行った.

2・6 PTRI 値の測定

PAH は同一分子量の化合物に対して複数の構造異性体が存在し, スペクトル形態が全く一致するため, 農薬等のようにスペクトルから物質を容易に推定することができない. 現在, GC や GC/MS の測定データを同定する有効な手段として, PTRI 値が用いられている¹⁹⁾. 特に, 同一系統の液相を使用したカラムで同一の値を示すことから, 未知物質同定において重要な指標になる¹⁷⁾¹⁸⁾²⁰⁾. そこで, メチルシリコンを液相とする, 長さ及び内径が異なったキャピラリーカラム 4 種類を用いて, 異なる GC 条件で PAH の GC 保持時間を測定した. カラムは Quadrex MS: i.d. 0.25 mm, 25 m, 0.25 μ m film (東京化成製), SPB1: i.d. 0.25 mm, 15 m, 0.25 μ m film (Supelco 製), ULTRA-1: i.d. 0.32 mm, 25 m, 0.17 μ m film (HP 製), DB1: i.d. 0.25 mm, 30 m, 0.25 μ m film (J&W 製) を使用した. 同カラムでパラフィンの GC/MS 測定を行い, この保持時間との相対値から PAH の PTRI 値を算出した. 4 種類のカラムによる PAH の PTRI 値の平均と相対標準偏差を求めた. なお, PTRI 値の算出は, 以下の計算式を用いた¹⁹⁾.

$$\text{PTRI} = 100 \left(\frac{T_A - T_Z}{T_{Z+1} - T_Z} \right) + 100Z$$

T_A : 試料 A のリテンションタイム

T_Z : 試料 A の直前に溶出する炭化水素 Z のリテンションタイム

T_{Z+1} : 試料 A の直後に溶出する炭化水素 Z+1 のリテンションタイム

Z: 炭化水素 Z の炭素原子数

2・7 添加回収実験

大気粉じんを採取した石英繊維濾紙から直径 45 mm の円形濾紙 (86.4 m³ の大気に相当) を切り取り, これに標準物質 2 μ g を添加した後, 2・3 及び 2・4 に従って抽出及び濃縮を行った. 試料溶液に内標準溶液 0.1 μ g を加えて 1 ml とした後, その 1 μ l を GC/MS に注入して定量した. 4 回の繰り返し実験を行い, 平均回収率と相対標準偏差を求めた.

2・8 大気粉じん中の未知 PAH の検索

粉じん試料には対象物質以外に多数の PAH を含むことが考えられるので, GC/MS 測定した質量スペクトルデータについて未知物質検索を行った. 検索システムは岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの未知物質検索システム²²⁾²³⁾を用いた. 検索情報から, 入手可能な標準物質を求めて GC/MS 測定した. 標準物質と試料の質量スペクトル及び PTRI 値を比較して物質の同定を行った. 標準物質の入手が不可能な場合は, PTRI インデックスデータ²⁴⁾及びデータベース 139000 物質の Wiley ライブラリーを用いてデータ解析した.

3 結果及び考察

3・1 検量線と検出下限値

内標準法で得られた対象 PAH の検量線は GC/MS への注入量が 2.5~500 pg の範囲で良好な回帰直線を示した. 測定した PAH の SIM 法による検出下限値 ($S/N=3$) は 2.5~20 pg の範囲であったが, 通常モニタリング測定している HPLC 法の BaP 検出下限値は絶対注入量として 20 pg であり, GC/MS は HPLC と比較して実用に十分な感度を示した. 平均検出下限値を 5 pg として石英繊維濾紙直径 45 mm (86.4 m³) を抽出試料に使用した場合, 本法の大気濃度における検出下限値は 0.25 ng/m³ に相当する.

3・2 粉じんからの回収率の検討

PAH はベンゼン及びヘキサンを混液とするフラクション 2 に溶出することを予備実験で確認した後, 両者の混合比と溶出液量を変えて回収率を測定したところ, 縮合 5 環式の BaP までは 5% 又は 10% ベンゼン-ヘキサン混液 30 ml の溶出で良い回収率が得られたが, 6 環式のインデノ [1,2,3-cd] ピレン以上は, 溶出液量を増やしても改善されなかった. そこでベンゼンの濃度を上げて 30% ベンゼン-ヘキサン 40 ml でカラム溶出したところ, Table 1 に示す結果を得た. 30 物質の回収率

Table 1 PAH analysed in this study, PTRI value and Recovery

No.	PAH compound	Formula	MW ^{a)}	CAS. No. ^{b)}	PL. No. ^{c)}	TO 13 ^{d)}	PTRI ^{e)}	(RSD)	Recovery, %	(RSD)
1	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.063	91-20-3	10050	*	1159	0.61	49.3	9.5
2	1-Benzothiophene	C ₈ H ₆ S	134.019	95-15-8	—	—	1165	0.66	14.9	17.0
3	2-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	142.078	91-57-6	10052	—	1271	0.68	8.0	20.4
4	1-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	142.078	90-12-0	10051	—	1286	0.72	6.1	14.7
5	Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152.063	208-96-8	10059	*	1419	0.89	15.5	18.7
6	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154.078	83-32-9	10058	*	1450	0.75	22.1	15.2
7	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.078	86-73-7	10060	*	1548	0.80	45.5	9.0
8	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.078	85-01-8	10057	*	1707	0.89	72.2	2.9
9	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.078	120-12-7	10056	*	1733	0.88	74.9	4.8
10	Dibenzothiophene	C ₁₂ H ₆ S	184.035	132-65-0	—	—	1742	0.91	67.8	3.3
11	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202.078	206-44-0	10061	*	1997	0.99	90.8	1.8
12	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.078	129-00-0	10062	*	2042	1.09	94.5	2.1
13	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	216.094	243-17-4	—	—	2157	0.99	88.5	4.9
14	Benz[<i>a</i>]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.094	56-55-3	10063	*	2364	1.10	90.3	5.4
15	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	228.094	217-59-4	—	—	2371	1.16	94.2	3.8
16	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.094	218-01-9	10064	*	2372	1.12	95.6	2.1
17	Naphthacene	C ₁₈ H ₁₂	228.094	92-24-0	—	—	2395	1.15	74.1	4.2
18	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	205-99-2	10067	*	2671	1.24	89.3	3.8
19	Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	205-82-3	10068	—	2673	1.19	98.5	5.0
20	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	207-08-9	10069	*	2677	1.09	96.9	2.3
21	Benzo[<i>e</i>]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	192-97-2	10066	*	2742	1.32	98.8	3.4
22	Benzo[<i>a</i>]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	50-32-8	10065	*	2757	1.38	95.5	4.4
23	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	252.094	198-55-0	—	—	2781	1.40	99.5	3.0
24	3-Methylcholanthrene	C ₂₁ H ₁₆	268.125	56-49-5	10076	—	2877	1.15	91.1	2.4
25	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.094	193-39-5	10071	*	3063	1.32	82.5	6.1
26	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276.094	191-24-2	10070	*	3124	1.37	96.0	1.4
27	1,2,5,6-Dibenzanthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.110	53-70-3	10072	*	3080	1.16	98.4	2.1
28	1,2,3,4-Dibenzanthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.110	215-58-7	—	—	3080	1.17	96.1	3.6
29	Coronene	C ₂₄ H ₁₂	300.094	191-07-1	—	—	3497	1.21	93.3	5.2
30	3,4,8,9-Dibenzopyrene	C ₂₄ H ₁₄	302.110	189-64-0	—	—	3541	1.08	71.0	21.6

a) MW is calculated with exact mass. b) CAS. No. means Chemical Abstracts Service (CAS) registry number. c) PL. No. means Priority List Number in Japan Environmental Agency. d) TO 13 (*) means PAH compounds listed on Method TO-13 of EPA in U. S. e) PTRI value means average of 4 types of columns. Columns used are Quadrex MS (0.25 mm×25 m), DB1 (0.25 mm×30 m), ULTRA1 (0.32 mm×25 m), SPB1 (0.25 mm×15 m)

(*n*=4) はフェナントレンの質量数 (MW) 以上の物質で 67.8~98.8% であり, 相対標準偏差 (RSD%) は 3,4,8,9-ジベンゾピレンを除いて 1.5~6.1% であった. 1-ベンゾチオフェン, 2-メチルナフタレン, 1-メチルナフタレン, アセナフチレン, アセナフテンの回収率は 6.1~15.5% と低かった. これはエバポレーター濃縮による揮散が原因と考えられた. 本法では, フラクション 1 に主にアルキル系炭化水素が溶出し, フラクション 2 に対象物質を含む非極性の PAH が, フラクション 3 に対象物質以外の微極性 PAH, 含酸素 PAH 及びフタル酸エステル等の溶出が認められた.

3・3 PTRI 値の再現性について

メチルシリコン系カラム 4 種類により測定した PTRI 値の平均と RSD% を Table 1 に示す. 30 物質の PTRI 値の RSD% は 0.61~1.40% であった. カラムに同一液相を使用した場合, 製造メーカー間やキャピラリー, メガボアカラム等形態による差は小さく, PTRI 値の良い再現性が得られた. 構造異性体ごとに PTRI 値をみると, フェナントレン-アントラセン, フルオランテン-ピレンのように異なる値を示したものがある一方で, トリフェニレン-クリセン, ベンゾ[*b*]フルオランテン-ベンゾ[*j*]フルオランテン, 1,2,5,6-ジベンゾアントラセン-1,2,3,4-ジベンゾアントラセンは同じ PTRI

Table 2 Summary of PAH concentrations in 22 airborne particulates

No.	PAH	Concentration/ng m ⁻³ 1)		Equation of regression line ²⁾
		Range (Min-Max)	Average	
8	Phenanthrene	0.3 - 1.7	0.7	$Y=0.03X+0.501$
9	Anthracene	N.D. - 0.5	N.D.	$Y=0.01X+0.04$
10	Dibenzothiophene	N.D. - N.D.	N.D.	$Y=0.01X+0.04$
11	Fluoranthene	0.8 - 10.7	3.2	$Y=0.263X+1.077$
12	Pyrene	0.8 - 11.3	3.5	$Y=0.292X+1.129$
13	2,3-Benzofluorene	0.4 - 5.0	1.3	$Y=0.117X+0.389$
14	Benz[a]anthracene	0.8 - 24.4	5.6	$Y=0.597X+0.728$
15,16 ³⁾	Triphenylene/Crysene	1.2 - 18.4	5.1	$Y=0.450X+1.396$
17	Naphthacene	0.4 - 19.3	3.4	$Y=0.467X-0.406$
18,19 ⁴⁾	Benzofluoranthenes	2.6 - 74.7	15.8	$Y=1.766X+1.359$
20	Benzo[k]fluoranthene	1.0 - 25.9	5.5	$Y=0.573X+0.799$
21	Benzo[e]pyrene	1.2 - 30.5	6.7	$Y=0.755X+0.558$
22	Benzo[a]pyrene	1.0 - 42.4	8.2	$Y=X$
23	Perylene	0.3 - 11.1	2.0	$Y=0.264X-0.202$
24	3-Methylcholanthrene	N.D. - 0.7	N.D.	$Y=0.01X+0.107$
25	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.0 - 27.8	5.9	$Y=0.669X+0.459$
26	Benzo[ghi]perylene	1.4 - 28.3	7.0	$Y=0.688X+1.429$
27,28 ⁵⁾	Dibenzanthracenes	0.5 - 12.1	2.5	$Y=0.296X+0.04$
29	Coronene	0.6 - 6.5	1.9	$Y=0.147X+0.749$
30	3,4,8,9-Dibenzopyrene	N.D. - 3.6	0.6	$Y=0.09X-0.186$

1) ND means less than 0.25 ng/m³. 2) Equations of regression line and correlation coefficients are calculated for the concentration of benzo[a]pyrene [X]. 3) The sum concentration of two isomers (triphenylene and crysene) is indicated. 4) The sum concentration of two isomers (benzo[b]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene) is indicated. 5) The sum concentration of two isomers (1,2,5,6-dibenzanthracene and 1,2,3,4-dibenzanthracene) is indicated.

値を示した。やや極性のあるフェニルメチルシリコンを液相とした ULTRA 2 (HP 製) や PTE-5 (Supelco 製) のカラムを用いて再測定したが, PTRI の一致する PAH と一致しない PAH の分離は同じ状況であり, 液相には依存しなかった。PTRI の一致する PAH はほかの報告でも同様に極めて近似した保持時間を示していた^{28)31)~33)}。現在の GC/MS の測定技術で, 多くの PAH の構造異性体を明確に分離し同定することは極めて難しいと考えられるが, 多成分を同時分析する見地からみると, PTRI 値を用いて同定することにより, 多くの情報を得ることが可能になった。

3・4 粉じん中の PAH の分析

3・4・1 PAH の定量 Table 2 は 5 地点で採取した粉じん試料 22 検体を分析して, 回収率 67% 以上を示した PAH の大気中濃度と, BaP 濃度を X , PAH 濃度を Y としたときの回帰式を示している。ピークが重なる異性体の濃度は, 一般に分析対象となっている異性体の濃度で示した。トリフェニレンとクリセンの異性体の場合はトリフェニレンの濃度を, ベンゾ[b]フルオラ

ンテンとベンゾ[j]フルオランテンの異性体の場合はベンゾ[j]フルオランテンの濃度を, 1,2,5,6-ジベンゾアントラセンと 1,2,3,4-ジベンゾアントラセンの異性体の場合は 1,2,5,6-ジベンゾアントラセンの濃度を計算して, 各々トリフェニレン-クリセン, ベンゾフルオランテン類, ジベンゾアントラセン類として示した。大気における平均濃度の高い PAH は, MW 228 のベンゾ[a]アントラセン 5.6 ng/m³, トリフェニレン-クリセン 5.1 ng/m³, MW 252 のベンゾフルオランテン類 15.8 ng/m³, ベンゾ[k]フルオランテン 5.5 ng/m³, ベンゾ[e]ピレン 6.7 ng/m³, ベンゾ[a]ピレン 8.2 ng/m³, MW 276 のインデノ[1,2,3-cd]ピレン 5.9 ng/m³, ベンゾ[ghi]ペリレン 7.0 ng/m³ であった。一方, ナフタレンからフルオレンまでの分子量の低い PAH (MW 128~166) は検出されなかった。大気中粒子状物質を採取するハイボリュウムサンプリング方法では, 分子量の低い PAH は, それらの持つ固有の高い蒸気圧によって一部フィルターを通過して失われる²⁵⁾。しかし, BaP のような分子量の大きい PAH やほかの発がん性物質は, 大気温度で定量的に存在していることが報告されてい

Table 3 The correlation matrix of PAH concentrations in the airborne particulates

No.	PAH	11	12	13	14	15,16	17	18,19	20	21	22	23	24	27,28	26	25	29	30
11	Fluoranthene	1.00	0.95	0.92	0.81	0.78	0.82	0.84	0.82	0.82	0.79	0.76	0.57	0.81	0.75	0.81	0.61	0.76
12	Pyrene		1.00	0.97	0.91	0.89	0.85	0.88	0.86	0.84	0.82	0.77	0.65	0.79	0.80	0.84	0.71	0.79
13	2,3-Benzofluorene			1.00	0.94	0.92	0.91	0.91	0.88	0.87	0.86	0.82	0.73	0.83	0.81	0.87	0.73	0.77
14	Benz[<i>a</i>]anthracene				1.00	0.97	0.92	0.95	0.91	0.91	0.90	0.73	0.84	0.90	0.92	0.82	0.82	
15,16	Triphenylene/Crysene					1.00	0.88	0.94	0.89	0.91	0.90	0.85	0.76	0.82	0.89	0.90	0.89	0.81
17	Naphthacene						1.00	0.94	0.89	0.90	0.93	0.94	0.64	0.89	0.83	0.89	0.74	0.80
18,19 ⁴⁾	Benzofluoranthenes							1.00	0.97	0.98	0.98	0.94	0.66	0.93	0.94	0.98	0.83	0.88
20	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene								1.00	0.96	0.96	0.90	0.59	0.94	0.95	0.97	0.85	0.83
21	Benzo[<i>e</i>]pyrene									1.00	0.99	0.93	0.64	0.95	0.94	0.98	0.84	0.89
22	Benzo[<i>a</i>]pyrene										1.00	0.95	0.64	0.95	0.94	0.97	0.84	0.88
23	Perylene											1.00	0.56	0.90	0.89	0.94	0.76	0.84
24	3-Methylcholanthrene												1.00	0.56	0.59	0.61	0.59	0.55
27,28 ⁵⁾	Dibenzanthracenes													1.00	0.88	0.94	0.79	0.80
26	Benzo[<i>ghi</i>]perylene														1.00	0.96	0.88	0.87
25	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene															1.00	0.83	0.89
29	Coronene																1.00	0.74
30	3,4,8,9-Dibenzopyrene																	1.00

4) Benzofluoranthenes shows two isomers of benzo[*b*]fluoranthene and benzo[*j*]fluoranthene. 5) Dibenzanthracenes shows two isomers of 1,2,5,6-dibenzanthracene and 1,2,3,4-dibenzanthracene.

る²⁶⁾²⁷⁾. 低分子量の PAH が検出されなかった理由は、抽出時の低い回収率と同時に捕集法に起因するところが大きいと考えられる。

3・4・2 大気中の PAH 組成の関係について 大気中に占める PAH の組成割合を比較するため、検出したフルオランテンの MW 以上の PAH 17 物質の相関マトリックスを Table 3 に示した。3-メチルコラントレンが 13 物質に対して $r=0.7$ 未満のほかは、各 PAH とも相互に 0.7~0.9 の高い相関係数を示した。このように大気中に占める PAH 組成が似通っていることは、同種の発生源に由来することが考えられる。通常モニタリング測定している BaP 濃度 (X) に対してほかの PAH 濃度 (Y) の関係を求めた回帰式 (Table 2) では、MW がフルオランテン以上の物質は、 $r=0.9$ 以上の高い相関を示す回帰直線が得られた。このことは、BaP が total PAH の $5.0\pm0.2\%$ にあたり、BaP をインジケーターとして用いることが有効であると報告している Roussel ら²⁸⁾と同じ結果を示していると考えられる。環境粉じん中の BaP 濃度を測定することによって、ほかの PAH 濃度の推定が可能であることが示唆された。Roussel らによると、BaP のモニタリングの有効な理由は、BaP が最も発がんポテンシャルを持つものの一つであること、試料の抽出に用いる溶媒が種類を選ばないこと、大気温度で低い蒸気圧を持つため採取するのにサンプリング方法に依存しないこと、数種の PAH の代わりに一つの BaP の分析は時間と経費を少なくできること等のメリットがある点を挙げている。

3・4・3 地点別の PAH の濃度プロファイルの比較

PAH の種類を MW の低いものから高いものに並べたときの PAH 番号を横軸に、地点別の各 PAH の平均濃度を縦軸にとり、大気中の PAH プロファイルを Fig. 1 に示した。Roussel ら²⁸⁾は、カナダの Soderberg 近郊にある工業地域で採取した粉じんと都市大気粉じんが、極めて類似した組成プロファイルであって、同種の発生源に由来していることを報告している。測定された 5 地点の、組成からみたプロファイルは相似しており、PAH の由来が同じであると考えられる。濃度からみたプロファイルは、station 1 を除き、station 2~5 が類似しており、station 2~5 の PAH は同レベルであることを意味している。

3・5 未知 PAH の同定

Fig. 2 は粉じん抽出試料の 30% ベンゼン-ヘキサン溶出液について、GC/MS 測定を行ったトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示している。この TIC には、分析対象の 30 物質以外に多数の未知 PAH のピークが認められた。未知 PAH ピークの解析のために、標準物質と粉じん試料で対象 PAH のフラグメントイオンによるマスクロマトグラムを比較した。分子イオン m/z 166, 216, 268, 276, 278, 302 のマスクロマトグラム上に、多数の異性体の存在が認められた。一般にナフタレン、クリセン、ピレンのように非置換型 PAH は極くわずかなフラグメンテーションしか示さない。分子の開裂が少なく、分子イオン並びに二価イオンの強度が大き

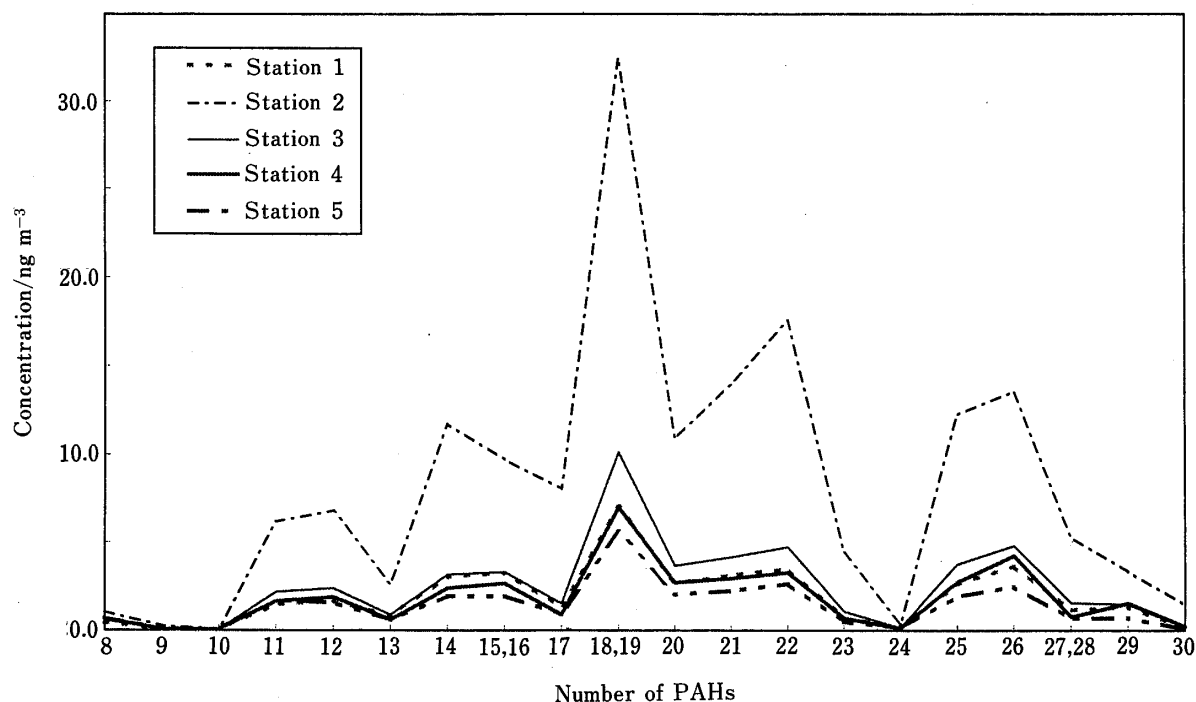


Fig. 1 PAH profiles for five-sampling stations

Ordinate: concentrations in air; Lower abscissa: number of PAHs listed in table 1

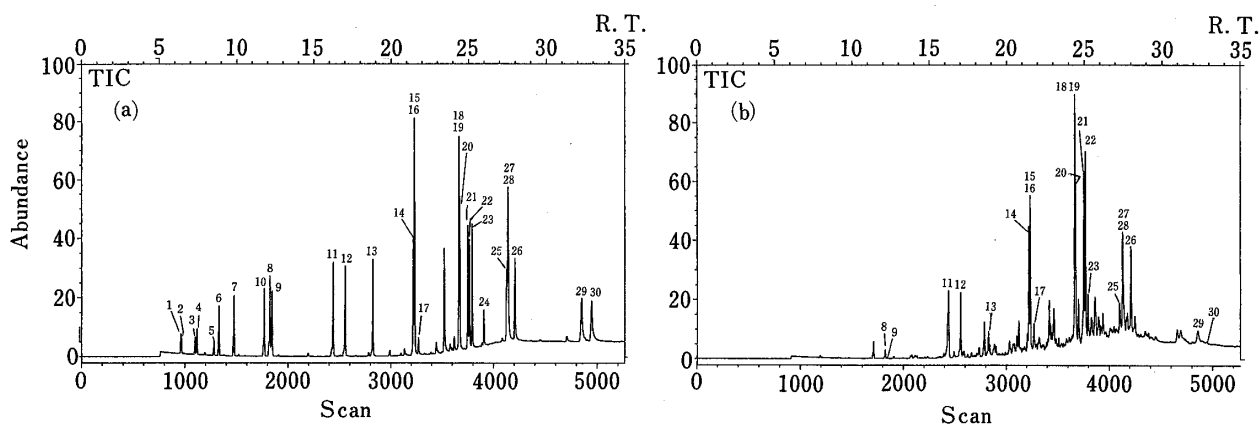


Fig. 2 Total ion chromatograms (TIC) of PAH standards (a) and the benzene/hexane fraction of an airborne particulate extract (b)

Numbered peaks are listed in table 1. Ordinate: relative ion abundance; Upper abscissa: retention time (min); Lower abscissa: scan numbers

くなる特徴的な質量スペクトルパターンが認められている²⁹⁾³⁰⁾. 得られた約 70~90 本の未知ピークは、いずれも特徴的な PAH の質量スペクトルパターンを示していた. station 2 の大気粉じん抽出物から同定した PAH のリストを Table 4 に示す. 可能な限り多くの化合物を検出するため試料抽出液を 0.2 ml まで濃縮した. 85

ピークから 92 物質を同定して, それぞれ同定の精度によって, a~c の方法に分類した^{28)31)~33)}. いずれのピークもデータベースの質量スペクトルと一致したが, PTRI 値が標準物質のそれと合致したもの (同定法 a) は 85 ピーク中 31 ピーク, その構造異性体と推定されるもの (同定法 b) は 7 ピークあり, ほぼ半数のピー

Table 4 Compounds identified and tentatively identified by GC/MS in the benzene/hexane fraction of an air-borne particulate extract

No.	Scan No.	Retention time	PTRI	GC temp.	Relative intensity	MW	Compound identified	Identification method
1	1476	9.81	1563	170.60	0.15	166	Fluorene	a
2	1516	10.08	1588	172.00	0.11	169	Diphenylamine	a
3	1770	11.76	1724	180.40	0.07	184	Dibenzothiophene	a
4	1823	12.11	1749	182.20	3.40	178	Phenanthrene	a
5	1845	12.26	1759	182.90	0.63	178	Anthracene	a
6	1907	12.68	1789	184.90	0.82	167	Carbazole	a
7	1981	13.16	1822	187.40	0.10	204	1-Phenylnaphthalene	a
8	2000	13.30	1830	188.00	0.19	210	Tetramethylbiphenyl	*
9	2071	13.76	1861	190.40	1.09	192	3-Methylphenanthrene	b
10	2081	13.83	1865	190.80	1.43	192	2-Methylphenanthrene	a
11	2113	14.05	1879	191.80	1.22	190	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	a
12	2122	14.10	1883	192.10	0.90	192	2-Methylanthracene	a
13	2133	14.18	1888	192.50	0.95	192	1-Methylphenanthrene	b
14	2161	14.36	1900	193.40	0.28	181	Methylcarbazole	*
15	2234	14.85	1930	195.80	0.63	204	2-Phenylnaphthalene	a
16	2335	15.51	1972	199.20	0.27	206	1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthene	a
17	2351	15.63	1979	199.70	0.54	206	3,6-Dimethylphenanthrene	a
18	2380	15.81	1990	200.70	0.27	206	Dimethylantracene	b
19	2393	15.91	1996	201.10	1.19	206	Dimethylantracene	b
20	2440	16.21	2015	202.70	26.68	202	Fluoranthene	a
21	2492	16.56	2036	204.40	2.25	202	Acephenanthrylene	c-33
22	2556	17.00	2061	206.60	25.59	202	Pyrene	a
23	2578	17.13	2070	207.20	2.08	204	4,5-Dihydropyrene	c-28
24	2590	17.21	2075	207.70	2.47	218	Phenanthro(9,10)imidazole	c-28
25	2624	17.45	2089	208.80	1.16	218	Benzonaphthofuran	c-28
26	2662	17.70	2104	210.80	1.74	218	Benzonaphthofuran	c-28
27	2735	18.18	2137	215.60	3.51	216	Methyl(fluoranthene/pyrene)	c-28,31,32,33
28	2785	18.51	2160	218.90	13.66	216	Methyl(fluoranthene/pyrene)	c-28,31,32,33
29	2825	18.78	2178	221.50	9.77	216	1,2-Benzofluorene	c-28,31,33
30	2838	18.86	2183	222.40	4.62	216	2,3-Benzofluorene	a
31	2885	19.18	2205	225.50	4.30	216	Methyl(fluoranthene/pyrene)	c-28
32	2899	19.26	2213	226.50	3.47	216/232	Methylpyrene/1,2,3,4-Tetrahydrocrysene	c-28
33	3030	20.15	2282	235.10	5.05	230	<i>m</i> -Terphenyl	a
34	3042	20.21	2288	236.00	2.05	230/246	<i>o</i> -Terphenyl/C ₃ -Phenylnaphthalene	a/c-32
35	3075	20.45	2306	238.20	3.83	230	thalene	a
36	3100	20.61	2321	239.80	6.87	234	<i>p</i> -Terphenyl	c-31
37	3120	20.75	2333	241.10	12.54	226	Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,1- <i>d</i>]thiophene	c-33
38	3141	20.88	2346	242.50	0.99	234/246	Benzo[<i>ghi</i>]fluoranthene	c-31
39	3178	21.13	2368	245.00	1.87	234/246	Benzonaphthothiophene/unknown PAH	c-31
40	3204	21.30	2384	246.70	4.48	226	Benzonaphthothiophene/unknown PAH	c-33
41	3220	21.40	2393	247.80	49.74	228	Cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene	a
42	3233	21.50	2401	248.70	61.96	228	Benzo[<i>a</i>]anthracene	a
43	3268	21.73	2425	251.00	8.08	228	Triphenylene/Crysene	a
44	3278	21.80	2432	251.70	0.59	258	Naphthacene	*
45	3294	21.90	2442	252.70	1.65	217	3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl	c-28
46	3320	22.06	2460	254.40	4.46	242	Benzocarbazole	c-28,32,33
47	3363	22.36	2489	257.30	1.94	241/256	Methylbenz[<i>a</i>]anthracene	*/*
48	3392	22.55	2509	259.20	2.05	242	Dibenzo[<i>b,def</i>]carbazole/Dimethylbenzocrysene	c-28,32,33
49	3404	22.63	2518	260.00	2.00	242	Methylcysene	c-28,32,33
50	3417	22.71	2527	260.90	18.47	242	Methylcysene	c-28,32,33

No.	Scan No.	Retention time	PTRI	GC temp.	Relative intensity	MW	Compound identified	Identification method
51	3428	22.78	2535	261.60	9.27	242	Methylcrysene	c-28,32,33
52	3441	22.88	2545	262.50	5.93	240	Tetramethyldibenzothiophene	c-32,33
53	3463	23.01	2561	263.90	15.11	240/254	Tetramethyldibenzothiophene/ Binaphthyl	c-32,33/b,c-28,31,33
54	3484	23.16	2576	265.30	2.39	242/254	Methylcrysene/Phenylanthracene	c-28,32,33/c-31
55	3508	23.31	2593	266.90	3.53	254	Phenylphenanthrene	c-31
56	3537	23.51	2616	268.90	1.31	241	Dibenzocarbazole	*
57	3582	23.81	2652	271.90	1.84	256	5,8-Dimethylbenzo[c]phenanthrene	*
58	3612	24.01	2675	273.90	1.98	256/268	Dimethylbenzo[a]anthracene/ Hydroxybenzo[a]pyrene	*/ *
59	3668	24.38	2711	277.60	100.00	252	Benzo[b]fluoranthene & Benzo[j]fluoranthene	a
60	3700	24.60	2725	279.70	17.47	252	Benzo[k]fluoranthene	a
61	3754	24.96	2748	283.30	68.22	252	Benzo[e]pyrene	a
62	3770	25.06	2755	284.40	75.96	252	Benzo[a]pyrene	a
63	3794	25.23	2765	286.00	18.72	252	Perylene	a
64	3827	25.45	2780	288.10	8.97	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
65	3842	25.55	2786	289.10	3.52	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
66	3860	25.66	2794	290.30	16.71	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
67	3895	25.90	2919	292.70	7.14	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
68	3916	26.03	2939	294.00	2.51	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
69	3924	26.08	2946	294.50	0.67	266	Methyl(benzofluoranthene/ benzopyrene)	c-28,33
70	3937	26.18	2958	295.40	7.85	264	Methylene-252	c-33
71	3968	26.38	2987	297.50	1.10	264/280	Methylene-252/ Diphenylnaphthalene	c-33/ *
72	4009	26.65	3025	299.10	3.12	280	1,7-Diphenyl-naphthalene	*
73	4047	26.90	3060	299.20	3.23	278	Dibenz[a,h]anthracene	a
74	4066	27.03	3078	299.20	2.04	284	Dibenzonaphthothiophene	c-33
75	4100	27.26	3108	299.20	10.68	276	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	a
76	4130	27.46	3133	299.20	39.38	276	Indeno[1,7-ab]pyrene	c-33
77	4175	27.76	3171	299.20	6.48	278	Dibenzophenanthrene	c-28
78	4210	27.98	3200	299.20	33.06	276	Benzo[ghi]perylene	a
79	4249	28.25	3228	299.20	6.91	276	Anthanthrene	c-33
80	4347	28.90	3299	299.20	1.77	290	Benzobisbenzothiophene	*
81	4379	29.11	3319	299.10	1.62	290	Benzobisbenzothiophene	*
82	4446	29.56	3362	299.20	1.28	290	Benzobisbenzothiophene	*
83	4656	30.95	3479	299.20	4.43	302	3,4,8,9-Dibenzopyrene	a
84	4688	31.16	3496	299.20	3.37	302	Dibenzopyrene	b,c-28,31
85	4857	32.30	3572	299.20	4.39	302	Dibenzopyrene	b,c-28,31

a: identified with PTRI and mass fragment of standard injected on GC/MS; b: identified as a isomer with mass fragment of standard injected on GC/MS; c-28: tentatively identified with mass fragment in reference 28, c-31: tentatively identified with mass fragment in reference 31; c-32: tentatively identified with mass fragment in reference 32; c-33: tentatively identified with mass fragment in reference 33; *: tentatively identified with mass fragment in Willy data base

クを特定することができた。検出物質は2~7環式のPAHであり、その内訳は置換基を持たないPAH 38物質、メチル、ジメチル、ヒドロキシル等の置換基を有するPAH 31物質、環内に硫黄又は窒素を含む複素環化合物(カルバゾール、チオフェン類) 17物質及びその他の芳香族化合物(ビフェニル類) 6物質であった。

環境大気粉じんからPAHを抽出し、キャピラリーGC/MSで測定する方法を検討して、parent PAHとその置換基を有する非極性PAH群の分析が可能になった。本法により実際の粉じんを測定したところ、多数のPTRI付き質量スペクトルデータが得られた。PTRI値を利用した同定方法は、今回の未知物質検索で有効な結果が得られることを明らかにした。一般にPAHはHPLC分析が多いが、既知物質に限定した測定であり、未知PAHまで広く同定が可能な分析方法としては、現在GC/MSが唯一の測定法である。環境分析の分野で特にPAHは、PTRI値情報を加味した質量スペクトルデータの蓄積が十分でない現状にあるが、これは標準品の入手が不可能、PAH多成分の同時分析が困難、データのPTRI計算がめんどうなどの理由が考えられる。本報告では、同定した85ピーク中31ピークのPTRIが一致しており、GC/MS測定と併行してPTRI値を有効に活用することが、環境試料に含まれるPAH同定の精度の向上につながると考えられる。ディーゼル粒子に含まれるPAHが強い発がん性をもたらすことが問題となっており、PAH分析の果たす役割は大きくなっているが、PTRI値を活用しながらGC/MS測定を行う重要性が増していると思われる。

(1992年6月、第1回環境化学)
討論会において一部発表

文 献

- 1) R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois: *Anal. Chem.*, **45**, 908 (1973).
- 2) National Research Council: "Particulate Polycyclic Organic Matter", (1972), (National Academy of Sciences, Washington, D.C.).
- 3) 剣持章子, 門田 実, 石井邦彦: 岡山県環境保健センター年報, **6**, 197 (1982).
- 4) 児玉 泰: 大気汚染学会誌, **26**, 105 (1991).
- 5) 松本光弘: 大気汚染学会誌, **24**, 21 (1989).
- 6) 嵐谷けい一, 古川一海正博, 李 忠民, 児玉泰: 大気汚染学会誌, **26**, 23 (1991).
- 7) 松下秀鶴, 郭 錦堂, 今宮俊一郎, M. S. Tabu-canon, S. Koottatep: 大気汚染学会誌, **24**, 234 (1989).
- 8) 西川 都, 柏原博幸: 環境技術, **22**, 53 (1993).
- 9) 新井 実: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 157 (1994).
- 10) Maher, W., Pellegrino, F., Forlonger, J.: *Microchem. J.*, **393**, 160 (1989).
- 11) Risner, C. H., Conner, J. M.: *Liq. Chromatogr.*, **14**, 437 (1991).
- 12) Miguel, A. H., De Andre, J. B.: *J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 35 (1989).
- 13) 田辺 潔, 郭 錦堂, 今宮俊一郎, 松下秀鶴: 大気汚染学会誌, **22**, 334 (1987).
- 14) 塩崎卓哉, 田辺 潔, 松下秀鶴: 大気汚染学会誌, **19**, 300 (1984).
- 15) U. S. EPA: "Priority Pollutant List", Federal Register **44**, 69514-69517, (1979) (Washington, D. C.).
- 16) 環境庁保健調査室編: "第二次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト", (1987), (化学物質調査検討会プライオリティ分科会).
- 17) 環境庁保健調査室編: "ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた最新微量物質分析マニュアル", p. 121, (1991), (公害対策技術同友会).
- 18) 剣持堅志, 小田淳子, 肥塚加奈江, 鷹野 洋, 荻野泰夫, 森 忠繁: 環境化学, **3**, 41 (1993).
- 19) Sadtler Research Laboratories: "The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library", (1986), (Division of Bio-Rad Laboratories Inc., Philadelphia Pennsylvania).
- 20) 奥村為男: 環境化学, **1**, 333 (1991).
- 21) 小田淳子, 剣持堅志, 前田 泉, 市川省吾, 石井邦彦, 伊藤裕康, 横内陽子, 溝口次夫: 全国公害研会誌, **14**, 191 (1989).
- 22) 剣持堅志, 小田淳子, 荻野泰夫, 森 忠繁: 全国公害研会誌, **16**, 35 (1991).
- 23) 剣持堅志, 小田淳子, 森 忠繁, 伊藤裕康, 安原昭夫: 環境化学, **4**, 863 (1992).
- 24) 安原昭夫, 伊藤裕康, 剣持堅志, 小田淳子: 環境化学, **3**, 101 (1993).
- 25) 村田正治, 前田端夫, 古賀 実, 山下俊郎, 原口公子, 高木 誠: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1045 (1994).
- 26) Oston, R., Leach, J. M., Chung, L. T. K.: *Anal. Chem.*, **59**, 1701 (1987).
- 27) Carbonization Research Report # 74: "An Investigation into the Losses Benzo (a) pyrene and Benzene-soluble Material from Filters during Air Sampling", November 1979 (The British Carbonization Research Association, Rondon).
- 28) Roger Roussel, Michel Allaire, R. Serge Friar: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1609 (1992).
- 29) 上野民夫訳: "マスマスペクトルの解釈と演習", p. 110, (1981), (化学同人); F. W. McLafferty: "Interpretation of Mass Spectra", (1973), (W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park).
- 30) 中川有造, 池田学正澄訳: "有機化合物のマスマスペクトル", p. 87 (1973), (丸善); Herbert Budzikiewicz, Technische Hochschule, Braunschweig, Carl Djerassi: "Mass Spectrometry of Organic

- compounds", (1967), (Holden-Day, Inc., San Francisco).
- 31) H. Y. Tong, J. A. Sweetman, F. W. Karasek: *J. Chromatogr.*, **312**, 183 (1984).
- 32) Hideshige Takada, Tomoko Onda, Norio Ogura: *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1179 (1990).
- 33) Merce Aceves, Joan O. Grimalt: *J. Chromatogr.*, **607**, 261 (1992).

要 旨

キャピラリー GC/MS を用いて, 大気粉じん中の縮合環 2 環式のナフタレンから 7 環式の 3,4,8,9-ジベンゾピレンまで 30 種の多環芳香族炭化水素 (PAH) を定量する方法を検討した. 環境大気中に存在する他の未知 PAH の同定法は, 質量スペクトルと標準品のリテンションインデックス (PTRI) 値を用いて行った. 石英繊維濾紙に捕集した粉じんからベンゼン/エタノール (4:1) で PAH を超音波抽出し, 5% 含水のシリカゲルカラムクロマトグラフィーを使って 30% ベンゼン/ヘキサン 40 ml でクリーンアップした. そのときの回収率はフェナントレンの質量数 (MW) 以上の PAH で 68% 以上であった. 5 地点で採取した環境大気粉じん 22 試料について PAH 20 物質を定量した結果, 極めて類似した PAH プロファイルが得られ, これは採取地点の濃度の差に依存しないことが明らかになった. PAH 30 種の PTRI 値は, メチルシリコン系キャピラリーカラム 4 種類で測定した場合の相対標準偏差 (RSD%) が 0.6~1.4% であったことから, 異なった GC 条件下でもよく一致していた. GC/MS に注入した標準品の質量スペクトルと PTRI 値を用いて大気粉じんの抽出物から 2~7 環式のアルキル PAH と含硫黄複素環化合物を含む 92 物質を同定した. 質量スペクトルと PTRI 値の組み合わせによる GC/MS 測定法は, 環境試料の PAH 分析に有用であることが明らかになった.