

## 【研究報告】

## ガスクロマトグラフ/飛行時間型質量分析計(GC/TOFMS)による多環芳香族炭化水素プロファイリング方法の検討

Study on the environmental profiling method of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry

塩崎卓哉\*, 田中和夫\*\*, 柴田康行\*\*\*

Takuya SHIOZAKI\*, Kazuo TANAKA\*\*, Yasuyuki SHIBATA\*\*\*

【要約】多環芳香族炭化水素(PAHs)は、化石燃料の不完全燃焼生成物等として生成しており、その燃焼条件等によって、PAHsの組成が異なることが知られている。一方で、当該化合物群の環境測定においては、従来高速液体クロマトグラフィー/蛍光検出法あるいはキャピラリーカラムガスクロマトグラフィー/質量分析法が用いられているが、個々の化合物をそれぞれ分離定量しており、また、測定されているPAHsの種類も限られている。そこで、1回の分離分析によって、保持時間/質量スペクトルの3次元情報が容易に得られる飛行時間型質量分析計(TOFMS)を検出器に用いて、環境試料中のPAHsのプロファイリングを行うことにより、試料採取地点における発生源推測手法を確立すべく、道路沿道堆積土砂を用いて検討を行った。試料の採取方法によりPAHsの構成割合に少なからず差異が認められたが、今後環境要因の異なる地点での試料採取を通して本手法によるプロファイリング解析の基礎データを蓄積することが重要である。

キーワード：多環芳香族炭化水素、ガスクロマトグラフィー、飛行時間型質量分析計、三次元クロマトグラム

## 1. はじめに

多環芳香族炭化水素(PAHs)は、化石燃料等の不完全燃焼生成物として広く環境に存在しており、古くから化学発がん関連物質として注目されているだけでなく、環境中での残留性から、将来的な残留性有機汚染物質としてのモニタリングが重要である。

一方、PAHsを包括的に評価し、その発生源の寄与や発生抑制対策につながるモニタリング方法は現時点では確立されているとは言い難い状況にある。本研究では、近年実用化されてきたGC/TOFMSを用い、全スペクトル情報を同時に記録させて分離分析し、発生源別のPAHsの特徴的なパターン(プロファイル)をもとに、測定点におけるPAHs汚染の発生源別寄与を解析する手法を確立することを目的として、このGC/TOFMSによって得られる情報を整理し、多変量解析手法を用いたプロファイリング解析への適用可能性について検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 標準物質

本研究に用いたPAHsの標準物質は、ナフタレン、2-メチルナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオランテン、ベンツ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ジベンツ[a,h]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、及びベンゾ[ghi]ペリレンの17種類であった。

## 2.2 試料の採取

発生源毎にそのものの試料を採取することは現実的に困難であるため、発生源の影響を強く受けていることが予測される地点において、表層土砂などを採取し、一方、表層土砂との比較を行うために、大気中のPAHsの捕集に一般的に用いられているハイボリュームエアサンプラーによる試料採取を日本環境衛生センター屋上にて実施し、石英繊維フィルター上に大気浮遊粉じんを採取した。

これらの試料ごとにPAHsの濃度構成の差異と発生源との関連づけを行うことによって、基礎的な発生源データとすることとした。

今回採取した試料のほとんどは川崎市川崎区四谷上町周辺で容易に採取しうるもののみを対象と

\* 財団法人日本環境衛生センター  
東日本支局環境科学部  
Dept. of Environmental Science, East  
Branch, JESC

\*\* 日本電子株式会社  
JEOL

\*\*\*独立行政法人国立環境研究所  
National Institute for Environmental  
Studies

表1 試料採取地点と予想される発生源

予測される発生源	採取試料
複合	四谷上町屋上大気浮遊粉じん
	空調機外気取込口付着粉じん
自動車排ガス	道路表層土砂 四谷交差点、大師公園、塩浜交差点、川中島小学校脇

表2 HRGC/TOFMS の測定条件

HRGC 部	
ガスクロマトグラフ	Agilent 6890 plus
カラム	DB-5ms (J&W, 0.25mmID, 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)
試料注入口温度	250 $^{\circ}$ C
カラム恒温槽温度	60 $^{\circ}$ C(1min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 120 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C(8min)
インターフェイス温度	300 $^{\circ}$ C
TOFMS 部	
質量分析計	日本電子 JMS-T100 飛行時間型質量分析計
走査範囲	m/z 40~800
イオン化方式	電子衝撃イオン化法(EI)
電子加速電圧	70V
プッシャー電圧	778V
飛行管電圧	7000V
スペクトル計測間隔	0.4sec
データ取込み間隔	0.003sec
検出器電圧	2500V

したため、主な発生源は自動車排ガスであることが予測される。

試料採取地点を表1に示す。

### 2.3 抽出及び前処理

試料 5g を 10mL 共栓付試験管内に入れ、ジクロロメタン 5mL を抽出溶媒として、20分間超音波抽出を行うことにより PAHs を抽出した。

得られた抽出液を、無水硫酸ナトリウムにより脱水し、減圧濃縮した後、Sep-Pak Silica(Waters社製)により極性成分を除去し、約 200 $\mu$ L まで濃縮して試料液とした。

### 2.4 装置及び測定条件

GC に HP6890(Agilent Technologies 製)を、飛行時間型質量分析計(TOFMS)に JMS-T100(日本電子製)を用い、全イオン検出(TIM)(分解能 5,000)法で測定を行った。GC-TOFMS の測定条件を表2に示す。

### 3. 結果及び考察

HRGC/TOFMS によって得られたデータをもとに、個々の PAHs のピーク高さから個々の PAHs の構成比を算出した結果を図1に示す。

土砂試料である大師公園側道、四谷交差点、塩浜交差点及び川中島小学校脇の試料は、環数の少ない PAHs の構成比が、ハイボリュームエアサンプラーによって採取された試料と比較して明らかに高い傾向が認められた。

これは、多環芳香族炭化水素は昇華性を有し、ハイボリュームエアサンプラーでの試料採取中に、特に環数の少ない PAHs が、試料採取の間、常に通気されているためフィルター上から揮散・破過が促進していることが主要因であると考えられる。

今回検討に使用した試料は交通量の多い地点での採取であったため、ほとんどの試料が自動車排ガスの影響を大きく受けていると考えられる。特に高温燃焼機関であるディーゼルエンジン排ガス

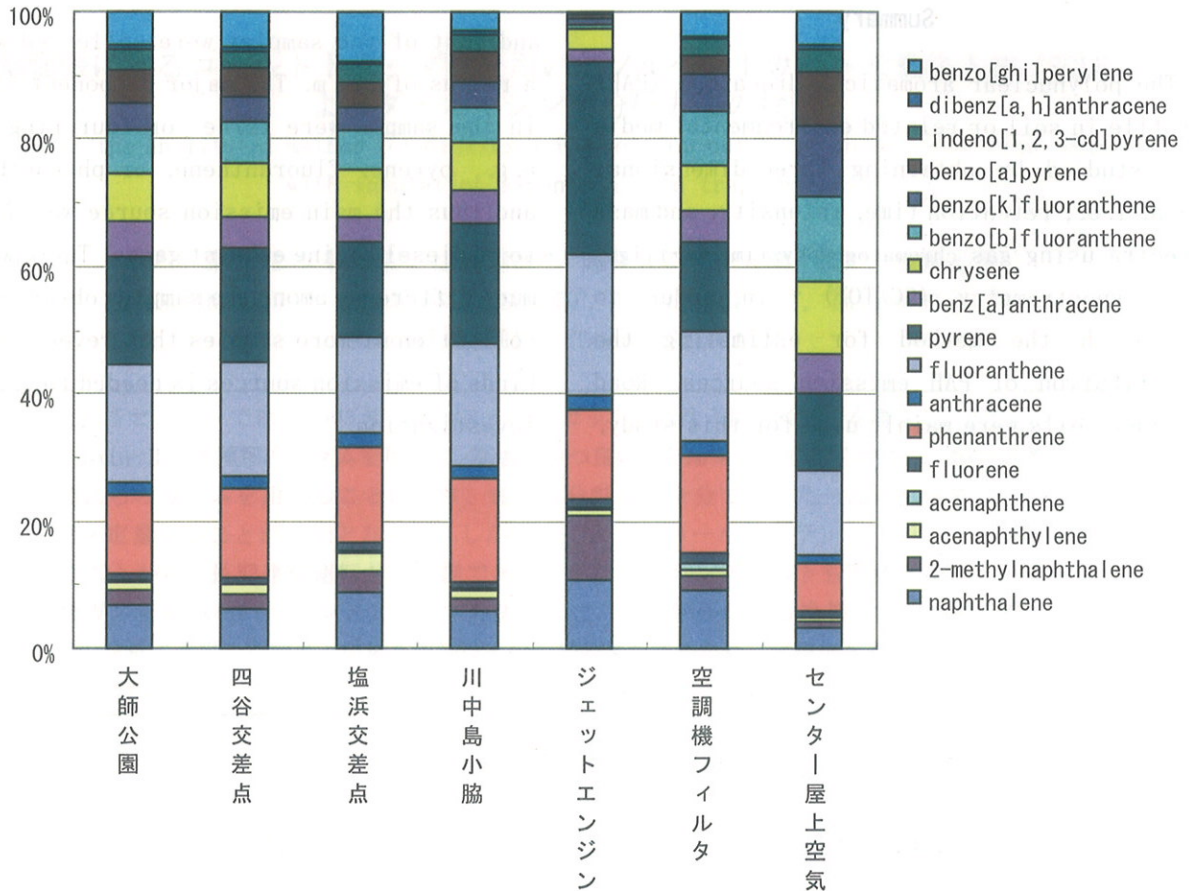


図1 各試料中のPAHsの構成比

からは、ベンゾ[a]ピレンのような環数が5以上のPAHよりも3環～4環のPAHsの構成比が高いことが知られており、本研究に用いた試料は、いずれもピレン、フルオランテン、フェナントレンのような4環以下のPAHsの組成割合が高く、ディーゼルエンジン排ガスの寄与が大きいことが示唆された。

以上の結果から、PAHsのプロファイリングを行うための試料として、ハイボリュームエアサンプラーによって採取された大気試料よりも、道路等に堆積している土砂が適していることが推察された。

#### 4. まとめ

今後、発生源の影響を強く受けていると考えられる地点の種類及び数を増やし、データベース化する事が重要であり、蓄積されたデータを主成分分析等の多変量解析手法を用いて解析を行い、環境試料に含まれるPAHsプロファイリングによる発生源予測の精度を高めるために、道路堆積土砂試料の採取点を拡大することが必要である。

### Summary

The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) profile in soil or related environmental media was studied by obtaining three-dimensional data, i.e., retention time, intensity, and mass spectra using gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC/TOF) in order to establish the method for estimating the contribution of PAH emission sources. Road surface soils were mainly used for this study,

and most of the samples were collected within a radius of 500 m. The major component of PAHs in the sample were three- or four-ring PAHs, e.g., pyrene, fluoranthene, or phenanthrene, and thus the main emission source was assumed to be diesel engine exhaust gases. There was not much difference among the samples observed. The collection of more samples that reveal various kinds of emission sources is needed for further investigation.