

報 文

加熱脱着-GC/MS による PM_{2.5} 中多環芳香族炭化水素類の直接分析と 熊本における日内変動・季節変動や野焼きの解析

山崎 大¹, 梶原 英貴¹, 切井 仁崇¹, 太平 慎一¹, 戸田 敬^{*1}

PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs) を簡便かつ高感度に分析を行うため、従来の溶媒抽出 (solvent extraction: SE) に代わり、加熱脱着法によるガスクロマトグラフィー質量分析 (thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry: TD-GC/MS) について検討した。本研究では、フィルター捕集した PM_{2.5} 中の PAHs について TD の条件検討を行うとともに、TD 法と SE 法の比較検討を行った。その結果、煩雑で時間のかかる SE 法に比べ TD 法では溶媒を用いる前処理が不要なばかりか、同じフィルターを処理した場合桁違いに高感度なことが示された。簡便かつ高感度なため、比較的短いサンプリング (1~3 日) を長期間続けることができ、PM_{2.5} 中 PAHs の詳細な季節変動の追跡が達成された。PM_{2.5} 濃度は四季を通じて大きな推移を示さない一方、PM_{2.5} 中の PAHs は冬から春に高く、逆に夏にはほとんど観測されなかった。これは冬場の中国大陸における PAHs の放出とその移流が主な原因と考えられる。さらに、本法の高感度な特性を生かし、短時間のサンプリングによる PAHs の変動をみることができた。例えば 4 時間ごとにサンプリングを行い、日内で PAHs 濃度が推移する様子を捉えることができた。また、阿蘇山の草原を 20 km 程度自家車で走行し、野焼きで発生した PAHs の組成を調べることができた。野焼きの際に得られた PAHs は、季節変動の調査で得られた PAHs に比べて 3~4 環の低分子量の PAHs が多く、市内で 1~3 日採取した PM_{2.5} 中の PAHs と組成が異なった。以上のように TD-GC/MS によるフィルターに捕集した PM 中 PAHs の分析条件を確立し、特徴ある分析結果を示して本法の有用性を示した。

1 緒 言

2013 年 1 月、中国北京で環境基準の 10 倍を超える微小粒子状物質 PM_{2.5} が観測されて以来、PM_{2.5} が社会問題にもなっている。粒子状物質に含まれるさまざまな化学物質には、人の健康に影響を及ぼすものも多く、たとえばアメリカ合衆国環境保護庁 (US EPA) が優先汚染物質にしている 16 種類の多環芳香族炭化水素類 (polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs) は、燃料の燃焼などで生成する化合物で PM_{2.5} に含まれている^{1)~4)}。中国北京の PM_{2.5} 年間平均濃度は 80 µg m⁻³ と高く、PM_{2.5} 中 PAHs の年間平均濃度も 125 ng m⁻³ と高濃度である¹⁾⁵⁾⁶⁾。このため中国の東に位置する国々では越境汚染が問題となり、韓国^{7)~9)}をはじめ日本でも日本海側¹⁰⁾¹¹⁾や京都¹²⁾における PAHs のデータ収集や解析が進められている。中国大陸により近い九州での観測も重要だが、福岡では大陸起源とローカル起源の比を解析したり¹³⁾、長崎における大陸からの移流に基づく PAHs の観測が報告されている²⁾。

一般に、PM 中の有機化学物質の測定は、粒子を捕集したフィルターから溶媒抽出 (solvent extraction: SE) 並びに抽出物のクリーンアップ操作・濃縮を行った後、ガスクロマトグラフ質量分析計³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ (gas chromatograph-mass spectrometer: GC-MS) もしくは高速液体クロマトグラフ蛍光検出器⁴⁾¹⁶⁾¹⁷⁾を用いて行われる。SE の場合、一般に多くの試料量や 2 日を超える前処理が必要で、また抽出・濃縮時の揮散による損失やコンタミネーションにも注意が必要である¹⁸⁾。一方、加熱脱着法 (thermal desorption: TD) は、前処理が簡便な試料導入であり、大気成分の分析にも用いられる。SE では、最終的に得た抽出試料溶液のごく一部を GC に導入するのに対し、TD ではスプリット操作による低減以外は全量 GC に導入されるため高感度な分析が期待される¹⁹⁾。したがって小型のフィルターで短時間のサンプリングでも感度よく検出できると期待される。TD-GC/MS による PAHs の分析は 2000 年の Waterman らの報告にさかのぼる²⁰⁾。都市部で採取したダストを加熱管で昇温し、脱着物を液体窒素温度のガラスビーズ充填トラップに捕捉したあと、GC にスプリット注入した。Falkovich ら²¹⁾も標準粒子中の有機化合物を分析したが、粒子を GC の注入口に設置し、注入口を昇温してカラムへ導

* E-mail: todakei@sci.kumamoto-u.ac.jp

¹ 熊本大学自然科学研究科理学専攻化学講座: 860-8555 熊本県
熊本市中央区黒髪 2-39-1

入した。最近では, Sakurai らがキューリー点加熱を利用した簡易型の加熱脱着装置を利用し, 標準粒子中の PAHs の分析を行っている¹⁹⁾。このような粒子試料の脱着管への設置はディーゼルエンジンの排気試料など高濃度の粒子物質の分析で有効だが, 実際の大气分析では大气捕集後加熱脱着を行うことが必要である。Martins らは, Tenax TA 充填チューブに採取した PAHs を TD-GC/MS にて分析したが, 24 時間で 130~200 L の大气しか採取できず, 通常の大气レベルの分析には不向きであった²²⁾。その後, フィルターに大量の大气試料を通気して採取し, フィルターを加熱して脱着する試みが行われた。当初は, あらかじめ低温にした GC 試料導入口のライナーにフィルター片を設置した後, セブタムと注入口カバーをもとへ戻して注入口温度をあげる, という非常に手間のかかる操作を行っていた^{1)23)~25)}。最近では, Hu らがインジェクターに接続可能な TD 装置を作成している²⁶⁾。また, Hao らは分離カラムへの粒子の侵入を防ぐために詰めるガラスウールの厚さや粒子の捕集効率について検討した²⁷⁾。一方, 市販の TD 装置も入手しやすくなり, 2009 年²⁸⁾, 2013 年²⁹⁾, 2014 年³⁰⁾にゲステル製, 2012 年にパーキンエルマー製³¹⁾, 2013 年に島津製作所製³²⁾の TD 装置による PM_{2.5}, PM₁₀ 中の PAHs の分析に関する報告が出ている。しかし, TD による PM_{2.5} の報告は中国を中心としたグループからがほとんどである^{1)23)~25)}。彼らは, GC 注入口を分析の都度降温し, 分解して試料片を挿入する手間のかかる作業を行っていた。そのためか, これまで GC 注入口加熱による PAHs 脱着条件の検討もあまり報告されていない。また, 市販の TD 装置²¹⁾²⁷⁾³⁰⁾では, 降温プロセスが早くかつカラム分離中に次の試料の設置ができるが, フィルター捕集物の TD 条件を変化させたときの特性は限られた装置のみについて提供されている。さらに, これらの多くは石英繊維フィルターを試料捕集に用いていた。一般に PM_{2.5} はテフロン被覆したフィルターで採取することが多く, 今回はテフロン被覆したガラス繊維濾紙での適用性を評価するとともに, PM_{2.5} を捕集したフィルターについて加熱脱着条件の検討を行った。

本法を用い, 熊本市における PM_{2.5} 中の PAHs について分析並びに解析を行った。本法は高感度かつ簡便なため, 短時間採取による詳細なデータ蓄積が可能であり, 従来にない豊富な測定データによる季節変動の実態並びにその解析結果を提供することができた。また, 短いサンプリングで測定が可能のため PM_{2.5} 中 PAHs の日内変動を調べたり, 野焼きの中を短時間ドライブしながらサンプリングして PAHs を調べることも可能になった。野焼きのようなローカルな PAHs と中国大陸から移流する PAHs について, その組成の比較も興味ある対象である。本論文では, TD-GC/MS によって可能になったこのような PAHs のデー

タも合わせて提示し, 熊本における PM_{2.5} 中 PAHs の推移や特徴並びに大陸由来・地域由来の PAHs の組成などを議論する。

2 実 験

2.1 試 薬

測定対象は US EPA が指定している 16 種類の PAHs とした。すなわち, 2 環の naphthalene (Nap), 3 環の acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Fl), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), 4 環の fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), benz(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), 5 環の benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenz(a,h)anthracene (DBA), 6 環の indeno(1,2,3-c,d)pyrene (IP), benzo(g,h,i)perylene (BghiP) である³³⁾。これらの混合標準試薬として, Sigma-Aldrich 製の PAHs standard (100 µg mL⁻¹ × 16 種, 1.2 mL) を適宜ヘキサンで希釈して用いた。また内標準として anthracene-d10 (Ant-d10) (Sigma-Aldrich 製) をヘキサンに溶解し 100 µg mL⁻¹ 溶液を調製した。最終的には, PAH 標準溶液 10 µL と内標準溶液 20 µL を混合し, 全容を 1 mL として PAHs 1 µg mL⁻¹, Ant-d10 2 µg mL⁻¹ 混合標準溶液を得た。

2.2 大気中微小粒子のサンプリング

大気中の微小粒子を次のように採取した。熊本大学理学部にある 9 階建てビルの屋上にて, シェルター内に分級器 (AN-200, 東京ダイレック製) を設置した。本分級器は 8 段から成るが, 第 4 段とバックアップフィルターの二つのみにフィルターを設置した。サンプリング流量を 20 L min⁻¹ にすると第 4 段の流体力学的な分粒値が 2.5 µm となる。したがって, バックアップフィルターに捕集した粒子を PM_{2.5} として取り扱った。捕集フィルターには, >2.5 µm 用にガラス繊維フィルター (Type A/E, φ81 mm, 日本ポール製), <2.5 µm 用にフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター (T60A20, φ80 mm, 柴田科学製) を用いた。フィルターの交換は 1 日ごともしくは週 3 回行った。

また, 日内変動を調べるため, 4 時間ごとのサンプリングを行った。この場合, 分級をせず, 37 mm の石英フィルター 4 個をサンプルチェンジャーに接続し, 捕集するフィルターを 4 時間ごとに切り替えた。サンプルチェンジャーは, 大気中のホルムアルデヒド³⁴⁾やニトロフェノール³⁵⁾, イソブレン³⁶⁾の分析でも用いた自作のもので, 熊本大学で設計開発した切り替え回路と電磁弁アレイマニホールド (VV3Q12-12, SMC 製) から成る。石英繊維フィルター (QR-100, φ37 mm) をプラスチック製のフィルターホルダー (37 mm MONITOR UNIT, とともに Advantec 製) に設置し, マニホールドを介してエアポンプ (ML-6BS, テク

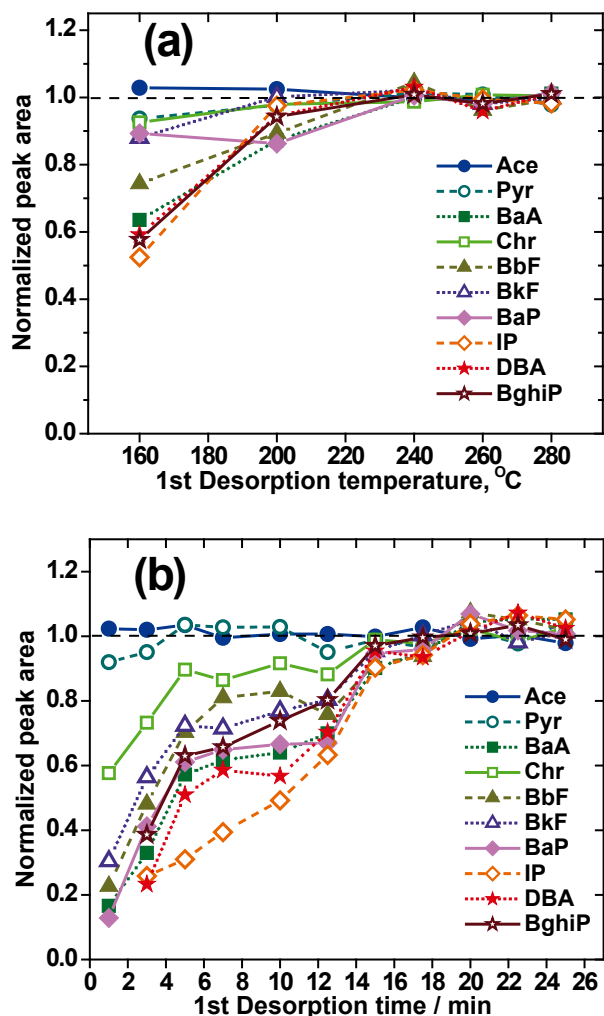


Fig. 1 Effect of temperature (a) and time (b) of the first desorption

The first desorption temperature was changed with 20 min of heating, and the time effect was obtained at 240 °C. The second desorption was all carried out at 330 °C for 5 min. The ordinate is the normalized peak area.

ノ高槻製)にて8.4 L min⁻¹で大気を吸引した。

2.3 分析操作

大気粒子を捕集したφ80 mmのフィルターは1/8の扇型に裁断し、φ37 mmフィルターの場合は1枚そのままを、それぞれ1回の測定に用いた。フィルターを、シャーレ上で幅1 mm×長さ5~10 mmに裁断し、次いで加熱脱着用ガラスチューブ(4 mm i.d.×89 mm)に充填した。充填したフィルター片に2 µg mL⁻¹のAnt-d10を10 µL (20 ng)添加し、フィルター充填物の両端をシラナイズ処理した石英ウールで固定したが、これらの操作はクリーンルーム中清浄なピンセットとはさみを用いて行った。試料を充填したガラスチューブをパーキンエルマー製の加熱脱着装置Turbo Matrix 650ATDに設置し、GC-MS(Trace GC ultra-

DSQ, Thermo Scientific製)にて次のように分析を行った。まず、TDに設置したフィルター試料充填ガラスチューブに窒素ガス(50 mL min⁻¹)を1分間パージした後、240 °Cで20分間一次脱着を行い、フィルターからの脱着成分を5 °Cに冷却したTenax TA充填二次吸脱着カラムに再捕集した。二次脱着は、ヘリウムを通気しながら行い、出口スプリット流量10 mL min⁻¹、GCへの導入1 mL min⁻¹とし、二次吸脱着カラムを昇温(40 °C s⁻¹)し、330 °Cにて5分間脱着を行った。GCへは280 °Cのトランスファーラインを経て分離カラム(DB-XLB, 0.25 mm i.d.×30 m, Agilent, Santa Clara, CA)に導入し、カラムオープン是最初60 °Cで1分間保持した後、30 °C min⁻¹で200 °Cまで、次いで10 °C min⁻¹で320 °Cまで昇温し、320 °Cを12.5 min保持した。分離後の物質は、280 °Cのトランスファーラインを経てMS検出部へ導入された。MSのイオンソース温度は250 °Cとし、selected ion monitoringモードで各分析種を測定した。

2.4 溶媒抽出によるフィルター捕集物の抽出

従来のSEによる前処理も行い、TD-GC/MSとSE-GC/MS両法による分析特性や試料について得られた値の比較を行った。このときTDではフィルターの1/16を測定に用いた。SE法では、以前からよく用いられているジクロロメタンによるソックスレー抽出^{37)~39)}を採用した。SE法について簡単に述べると、TDで使用するものと同量もしくはフィルターの1/2を50 mLのジクロロメタンにて6時間ソックスレー抽出(約18サイクル)を行った。その後ロータリーエバポレーター(40 °C)にて10 mLまで濃縮し、さらにスピッツ管内で窒素気流を用い0.4 mLにまで濃縮した。この試料溶液の内、1 µLをGC-MSにスプリットレスで導入した。なお、この注入試料1 µLに2.5 ngのAnt-d10が含まれるよう、濃縮した試料溶液に内標準を添加しておいた。先のTD-GC-MSはTD専用に使っていたため、もう1台のGC-MS(Trace GC ultra-Polaris Q, Thermo Scientific製)を使用した。

3 結果と考察

3.1 TD条件の最適化

TD部は、試料から目的成分を脱着する一次脱着とフォーカスするための二次捕集・二次脱着から成る。二次捕集に用いたTenax TAの最高使用温度が350 °Cのため、二次脱着温度は330 °Cとした。最適化を行うために各脱着時の温度と時間の影響を調べたところ、一次脱着の条件に大きく依存することが分かった。一次脱着温度・時間の影響をFig. 1に示す。揮発性の低いPAHsの脱着特性を、比較的揮発性の高いAcyに対する各PAHsのピークエリア比を用いて評価した。Fig. 1の縦軸は、ほぼ一定となった領

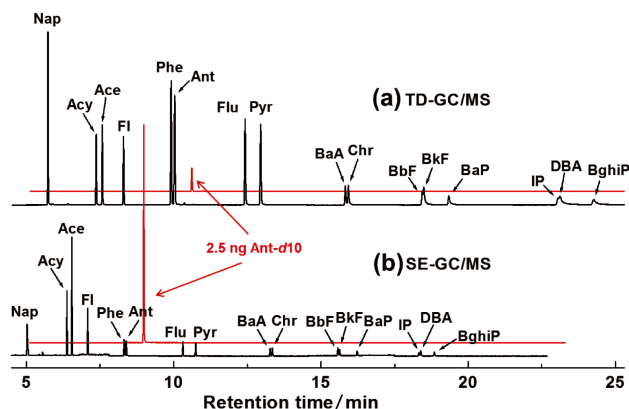


Fig. 2 Chromatograms obtained by TD-GC/MS and SE-GC/MS

Chromatograms were obtained for the filters impregnated with PAHs, for which the concentration was 100 ng each. In addition to the PAHs extracted, the same amount (2.5 ng) of Ant-d10 was introduced to the both GCs.

域の平均を基準とし、一次脱着温度は 240～280℃、一次脱着時間は 15～25 分の平均を 1.0 とした。また、図が見やすくなるよう、低分子量の PAHs は代表的なもののみプロットした。まず、一次脱着を 10 分、二次脱着を 15 分とし、一次脱着温度を 160～280℃ まで変化させたところ、160℃ では高沸点の化合物の収率が悪かったが、200℃ 以上ではほぼ一定の値となった (Fig. 1a)。ただし 200℃ では 5 環、6 環の化合物のピークがやや小さかったため、240℃ を一次脱着温度とした。次に、決定した一次脱着温度にて、一次脱着時間を 1 分から 25 分まで変化させたところ、Ace や Pyr のような 3 環、4 環の PAHs は 1 分でも十分な脱着が得られたが、5 環、6 環の化合物は脱着時間とともにピーク強度比が大きくなった (Fig. 1b)。ただし 20 分以降は一定となったため、20 分を 240℃ における脱着時間とした。なお、二次脱着についても 1 分から 20 分の間で影響を調べたが、有意な差は見られず、二次脱着時間は 5 分とした。

上記 TD の検討は、テフロン被覆のガラス繊維フィルターに PAHs を含浸させて行った。このほか、石英繊維フィルターやガラス繊維フィルターについても試験を行ったが、ガラス繊維フィルターの場合環数の大きな物質のピークテーリングが大きく定量が困難であった一方、石英繊維フィルターとテフロン被覆ガラス繊維フィルターでは同等のピークを得られ、テフロン被覆ガラス繊維フィルターを PM 中 PAHs の TD 分析に適用可能であることが分かった。また、テフロン被覆ガラス繊維フィルターのブランク試験では PAHs の分析を妨害する成分は検出されず、試験をした限りでは熱処理も不要であった。

3.2 分析特性

本法と溶媒抽出法の分析特性を比較するため、同量の PAHs を含んだフィルター片を二つの分析法で測定した。得られたクロマトグラムを Fig. 2 に示す。このとき、TD 直前の加熱チューブと SE 処理終了後のバイアル瓶試料溶液に、Ant-d10 をそれぞれ 25 ng と 1000 ng を添加した。TD-GC/MS では、スプリット操作により試料の約 10% が GC-MS へ導入され、一方 SE 法では 400 μL まで濃縮した溶液の内 1 μL が GC-MS へ注入され、GC-MS に導入される内標準の量はともにほぼ等しく 2.5 ng となる。Fig. 2 では、各 PAHs のクロマトグラムに対し、Ant-d10 に対応する m/z 188 のシグナルを別途示しているが、TD-GC/MS による PAH ピークの方が 2.5 ng Ant-d10 に対して大きなピークが得られているのが分かる。GC の分離検出系へ導入する PAHs の量は、TD の場合フィルター片上 PAHs の約 10 分の 1 なのに対し、SE では 400 分の 1 である。したがって、同じフィルター片を処理して分析を行った場合、TD-GC/MS の方が理論上 40 倍高感度に分析できる。したがって、小さなフィルター捕集デバイスを用いた分析が可能になる。そればかりか、短時間の捕集でも十分な捕集量となり、試料採取の省力化とともに、サンプリングの繰り返しにより時間分解能の高い経時変化の追跡が可能となる。これは TD-GC/MS の優位な点と言える。なお同様の効果は、昨年、キューリー点を持つ抵抗体材料の電磁誘導加熱を利用した標準粒子粉中 PAHs の測定でも示されており、SE 法で検出できなかった物質も TD 法で検出されている¹⁹⁾。

TD 法において、10 ng の PAH 各成分を、フィルター片と PM_{2.5} を捕集したフィルター片それぞれに添加し、その比から添加回収率を求めると、 $101 \pm 20\%$ ($n=3$) であった。粒子を直接加熱脱着すると、粒子量が多くなるにしたがって回収率が低下するという報告もあるが⁴⁰⁾、今回のフィルター捕集物については、加熱脱着処理を行った粒子量 (225～325 μg) と回収率との間に相関はみられなかった。添加溶液が粒子自身ではなく多くがフィルターに含浸された点や 20 分と長い脱着時間を設けたことも既報 (脱着時間 3 分) と異なる点で、このようなことも特性の違いの一因かもしれない。なお、標準添加したフィルター片のソックスレー抽出における 16 成分の回収率は $86 \pm 21\%$ ($n=5$) であったので、後述する比較試験における、SE 法のキャリブレーションは、SE 処理を行った標準溶液を用いて行った。

同じ大気サンプルフィルターを本法と SE-GC/MS 法で測定し、両者の値を比較した結果を Fig. 3 に示す。この場合、定量性を確保するため SE 法では TD の 6 倍のフィルター片を処理した。二つの分析法による各 PAH 値の相関係数は 0.9620 となり、双方の値はまずまずの一致を示した。中には、SE による値が TD よりも低いものが見られた

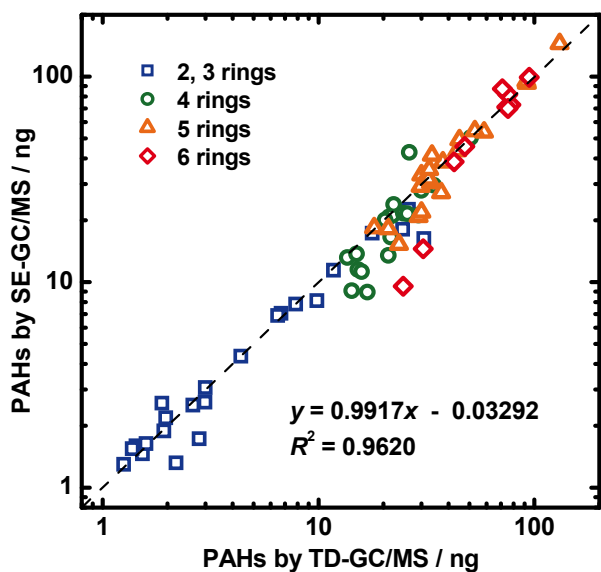


Fig. 3 Comparison of the obtained data by TD-GC/MS and by SE-GC/MS

が, SE の濃縮操作などの際に, 低分子量の PAHs が揮散した可能性がある。また, 6 環の物質で相関直線から外れているものもあるが, 6 環の物質のピークはブロードで定量性に難があったのも一因と考えられる。しかし, 図の近似直線の傾きは, 0.9917 とほぼ 1 に近く, 両法による結果の整合性の高さを示している。TD-GC/MS 法は, 操作が簡便かつ短時間で済むにもかかわらず SE-GC/MS による値とほぼ一致し, 本法の有用性が示された。

3.3 日内変動測定を試み

大気試料を大学屋上にて採取し, 捕集した PAHs の分析を行った。大気を採取したフィルターの SEM 写真を Fig. 4 に示す。空気力学的粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を捕集したフィルターにはミクロンオーダーの粒子が捕集されており, かつ粒子の表面には凹凸が観察された。一方, その下流に設置したフィルターには, サブミクロン径でかつ球状の粒子が捕集されていた。両フィルターの粒子の起源が異なることも, これらの形状から推察できる。粉塵, 土壌粒子, 海塩粒子などの一次粒子が主な粗大粒子に対し, 微小粒子は気体分子が大気中で凝集する二次生成に起因し球形をしていると考えられる。

Fig. 4 写真のような粒子中の PAHs の分析を行った。本法は SE より高感度なため, 微量の化学物質も測定が可能である。このことから短時間のサンプリングによる PM 中の PAH 濃度の追跡が可能になった。2 月 26 日から 3 月 2 日午前までの 4 日半で 4 時間ごとに得られた PM 中 PAH 濃度の日内変動を Fig. 5 に示す。四角形のプロットは PM_{2.5} 濃度で, 著者らの採取地点から 3.5 km 南に位置する神水本町

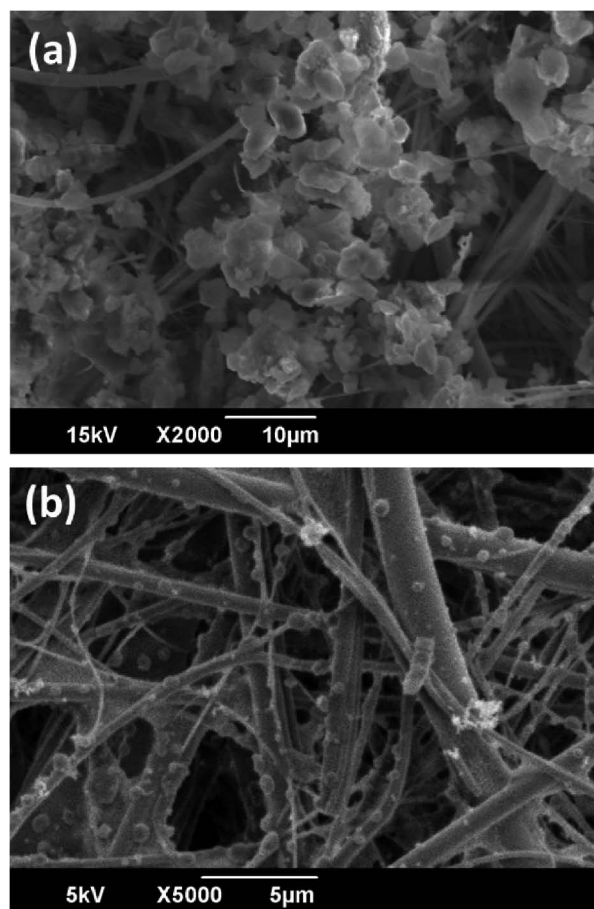


Fig. 4 SEM images of particles collected on filters separated as $> 2.5 \mu\text{m}$ (a) and $< 2.5 \mu\text{m}$ (b)

自動車排気測定所のデータを引用した (<http://taiki.pref.kumamoto.jp/kumamoto-taiki/index.htm>)。Fig. 5 のとおり, PM 中 PAHs の濃度も日内で大きく変動しているのが分かる。2 月 26 日の最初の 4 時間は 10 ng m^{-3} 近くあったが, その後急激に減少し夕方には 1.5 ng m^{-3} にまで低下した。その後 4 日間でなだらかな増減がみられ, 3 月 1 日の早朝にも極大がみられた。PM_{2.5} 濃度と微小粒子中 PAH 濃度は似たようなトレンドを示したが, 必ずしも一致した増減はしていない。採取地点が少し離れていたことも要因だが, PM 自身, 大気中で成長や消失を繰り返したり, PM の質 (湿性エアロゾル, 有機エアロゾル, 元素状炭素などの割合) が一定でないなどの理由も考えられる。しかし, PM_{2.5} と PAHs の濃度は 4 日半の短い期間において同様に推移することが示された。

3.4 PM_{2.5} 中 PAHs の季節変動

本法は簡便かつ高感度なため, 短期間のサンプリング測定を継続して行うことができた。その結果, 従来にない詳細な PAH 濃度の季節変動が得られた。PM_{2.5} 中の PAHs について 2013 年 3 月から 2014 年 8 月まで調査した結果を Fig. 6

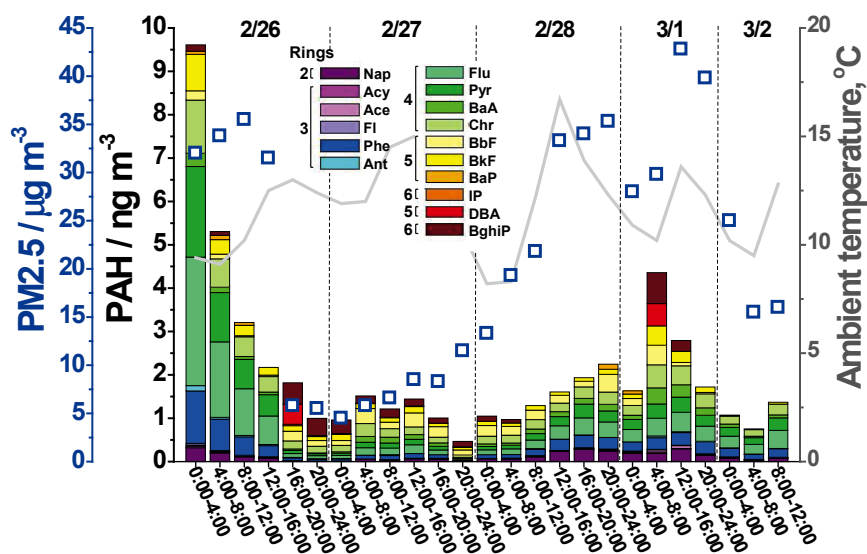


Fig. 5 Diurnal variation of PAHs in PM

In addition to the PAH data, the $PM_{2.5}$ concentration and the ambient temperature are shown together.

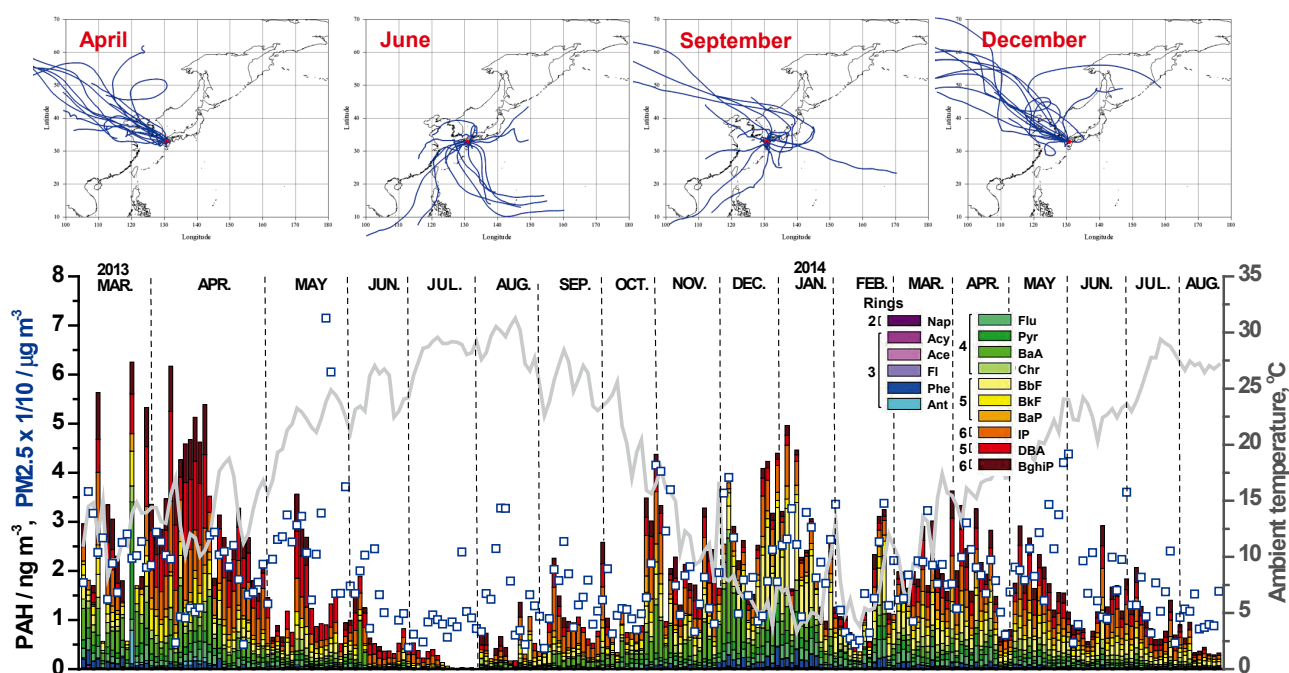


Fig. 6 Seasonal variation of PAH concentrations obtained from March 2013 to August 2014

Back trajectory data are for typical seasons in 2013 (April, June, September and December).

に示す。当初1月間は24時間のサンプリングを毎日行ったが、4月下旬より週3回（月曜、水曜、金曜）のフィルター交換とした。 $PM_{2.5}$ 中のPAH濃度は、2013年4月の平均値は 3.3 ng m^{-3} だったが、6月には4分の1の 0.78 ng m^{-3} まで低下した。また、7月後半の梅雨明け時には、PAHsはほとんど検出されなかった。その後、秋にPAH濃度が増加し、冬から春に再度高濃度を示したが、2013年に比する

とやや低い値となった。その後、前年と同様、夏が近づくにつれて低下した。

冬から春にかけて高濃度を示したのは、燃料燃焼や家庭用暖房の増加並びに大陸からの移流が寄与したためと考えられる。熊本の春季（3～4月）における $PM_{2.5}$ 中の4～6環のPAH濃度は、2013年は 3.0 ng m^{-3} 、2014年は 1.9 ng m^{-3} であった。Satoらは¹³⁾、2010年春、福岡市と長崎

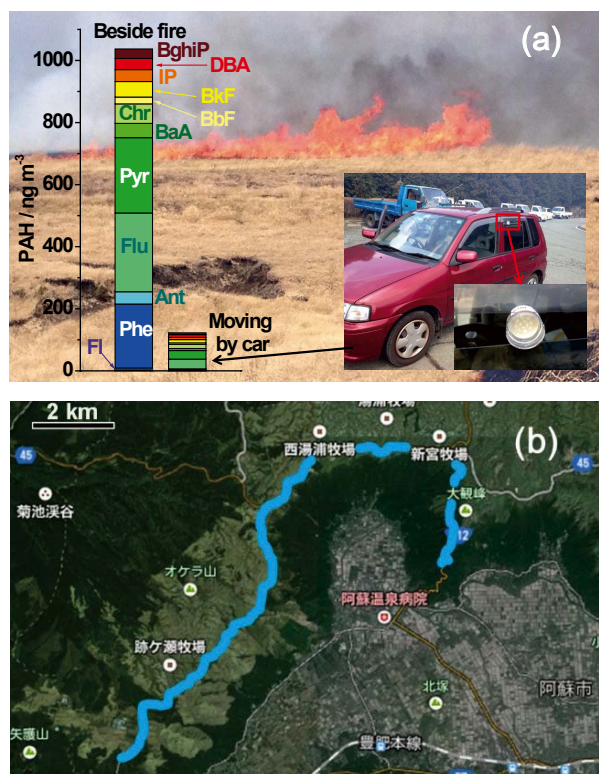


Fig. 7 PAHs observed in the field burning (a) and the driving rout for the moving sampling (b)

県福江島で総浮遊粒子状物質中の4～6環のPAHsを調べ、ローカルな寄与も大きい福岡市では 2.4 ng m^{-3} 、大陸からの移流の寄与がほとんどと考えられる福江島では 1.2 ng m^{-3} と報告した。熊本では福岡の値に近く、大陸からの移流だけでなくローカルな影響もあることが示唆された。日本海側に位置し、やはり大陸からの影響が大きい金沢では、Phe, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, BghiPについて調べられたが(2003年金沢のPM_{1.1}中濃度 0.45 ng m^{-3})¹⁰⁾、熊本でのこれらの濃度(2013年, 2014年ともに 1.2 ng m^{-3})は2倍以上であった。また、2007年春季の京都¹²⁾でのPM₄中のFluとPyrを除く4～6環のPAH濃度は 1.0 ng m^{-3} であったが、熊本での値は、2013年 2.7 ng m^{-3} 、2014年 1.7 ng m^{-3} と京都の2倍以上であった。熊本は中国大陸に近く、大陸からの移流が寄与していると考えられるが、熊本のPAH濃度は長崎県福江島よりも高くほかの都市部と同程度かそれ以上であったことなどから、ローカルな発生も寄与していると考えられる。

長距離輸送の寄与を確かめるため、バックトラジェクトリ解析を行った。2013年4, 6, 9, 12月の解析結果をFig. 6上部に示す。熊本に到来する気団は、2013年4月は主に中国大陸を通過したものであったが、6月には太平洋やインドネシアを通過したものが主流であった。9月になると、再び中国大陸からの大気が到来しはじめ、秋から冬は中国

大陸を経由した大気が恒常的に熊本へ到来するようになった。このような時期にPAHsが高濃度になったことから、中国大陸からの移流がPM_{2.5}中のPAH濃度に寄与していることが示唆された。

3.5 野焼きの際の大気中PAHsの分析

熊本県阿蘇地方では春の野焼きが風物詩となっている。野焼きは草原を維持するために重要な作業で毎年3月ごろ16 khaにわたる広大な野焼きが行われる。そこで、2014年3月、阿蘇山北外輪山における野焼きの際に大気中のPMを捕集し、TD-GC/MSで測定を行った。サンプリングは手持ちのポンプに捕集フィルターを取り付け、野焼き現場近くで24分間(5.1 L min^{-1})行った。また、自動車で野焼きが行われている一帯20 kmを走行しながら49分間(4.6 L min^{-1})採取した。捕集フィルターをTD-GC/MSで測定した結果と野焼きの様子、自動車に設置したフィルターの様子をFig. 7aに、自動車の移動経路をFig. 7bに示す。二つのフィルターからは多くのPAHsが検出され、野焼きでPAHsが多量に発生していることが示された。自動車の移動区間内のPAH濃度は 123 ng m^{-3} 、炎のそばでは 1037 ng m^{-3} にも上った。熊本大学屋上で採取したPAHs(Fig. 6)に比べると、野焼きの際のPAHsの組成は3, 4環の割合が大きかった。この理由はいくつか考えられるが、野焼きは比較的低温での燃焼であること、分級していないため粒子径の大きなPMも捕集していることなどが挙げられる。低温燃焼では粒子径が大きくかつその中に低分子量のPAHsの割合が多いことが考えられる。直接の比較はできないが、調理の際に発生するオイルミストでは、微小粒子には4～6環のPAHsが多く、3, 4環のPAHsは粗大粒子に多く検出されている⁴¹⁾。調理のオイルミストや野焼きで採取した粒子はともに生成直後のものであり、また、野焼きの大気サンプリングでは粒径を問わず採取したことも、このような組成が得られた一因と考えられる。

4 結 言

加熱脱着条件の最適化を行い、テフロン被覆ガラス繊維フィルターに捕集したPM_{2.5}中のPAHsを簡便に分析することが可能になった。本法と従来の溶媒抽出法との比較から、本法の高い試料導入効率と有効性が示された。短時間のサンプリングによる測定を継続して行うことで、時間分解能の高いPAH濃度の変動データが得られ、日内変動や1年半にわたる詳細な季節変動のデータを取得した。本法では短期間のうちに時間分解能の高いデータを多く収集するためPM_{2.5}中PAHsのより詳細な動態解明や実態調査につながると期待される。

文 献

- 1) Y. Li, J. Cao, J. Li, J. Zhou, H. Xu, R. Zhang, Z. Ouyang : *Particuology*, **11**, 78 (2013).
- 2) 中村心一, 田村 圭, 山本重一, 山内康生 : 長崎県環境保健研究センター所報, **58**, 39 (2012).
- 3) M. Masiol, E. Centanni, S. Squizzato, A. Hofer, E. Pecorari, G. Rampazzo, B. Pavoni : *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 3142 (2012).
- 4) I. F. Mao, C. N. Chen, Y. C. Lin, M. L. Chen : *Atmos. Environ.*, **41**, 2467 (2007).
- 5) A. van Donkelaar, R. V. Martin, M. Brauer, R. Kahn, R. Levy, C. Verduzco, P. J. Villeneuve : *Environ. Health Perspect.*, **118**, 847 (2006).
- 6) 唐 寧, 伊崎陽彦, 徳田貴裕, 李 若男, 薫 麗君, 呉 慶, 周 志俊, 黄 蓉, 林 振宇, 亀田貴之, 鳥羽 陽, 鳥 正之, 早川和一 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 267 (2013).
- 7) J. Y. Kim, J. Y. Lee, Y. P. Kim, S.-B. Lee, H. C. Jin, G.-N. Bae : *Atmos. Res.*, **116**, 142 (2012).
- 8) M. H. Park, Y. P. Kim, C.-H. Kang, S.-G. Shim : *J. Geophys. Res.*, **109**, D19S13 (2004).
- 9) J. Y. Lee, Y. P. Kim : *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 3587 (2007).
- 10) S. Tamamura, T. Sato, Y. Ota, X. Wang, N. Tang, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **41**, 2580 (2007).
- 11) X.-Y. Yang, Y. Okada, N. Tang, S. Matsunaga, K. Tamura, J.-M. Lin, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa : *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 (2007).
- 12) 山田 悦, 的場大輔, 布施泰朗 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 275 (2013).
- 13) K. Sato, A. Takami, S. Irei, T. Miyoshi, Y. Ogawa, A. Yoshino, H. Nakayama, M. Maeda, S. Hayakawa, K. Hara, M. Hayashi, N. Kaneyasu : *Aerosol Air Quality Res.*, **13**, 1263 (2013).
- 14) W. Wiriya, T. Prapamontol, S. Chantara : *Atmos. Res.*, **124**, 109 (2013).
- 15) J. Duan, J. Tan, S. Wang, F. Chai, K. He, J. Hao : *J. Atmos. Chem.*, **69**, 337 (2012).
- 16) J. Hu, C. Q. Liu, G. P. Zhang, Y. L. Zhang : *Atmos. Res.*, **118**, 271 (2012).
- 17) J. Cristale, F. S. Silva, G. J. Zocolo, M. R. R. Marchi : *Environ. Pollut.*, **169**, 210 (2012).
- 18) P. Aragon, J. Atienza, M. D. Climent : *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **30**, 121 (2000).
- 19) S. Sakurai, T. Uchimura : *Anal. Sci.*, **30**, 891 (2014).
- 20) D. Waterman, B. Horsfield, F. Leistner, K. Hall, S. Smith : *Anal. Chem.*, **72**, 3563 (2000).
- 21) A. H. Falkovich, Y. Rudich : *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2326 (2001).
- 22) G. V. Martins, S. Martins, A. O. Martins, M. C. P. Basto, G. V. Silva : *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 6447 (2013).
- 23) S. S. H. Ho, J. Z. Yu : *J. Chromatogr. A*, **1059**, 121 (2004).
- 24) S. S. H. Ho, J. Z. Yu, J. C. Chow, B. Zielinska, J. G. Watson, E. H. L. Sit, J. J. Schauer : *J. Chromatogr. A*, **1200**, 217 (2008).
- 25) S. Sai, H. Ho, J. C. Chow, J. G. Watson, L. P. T. Ng, Y. Kwok, K. F. Ho, J. Cao : *Atmos. Environ.*, **45**, 1491 (2011).
- 26) M. Hu, Z. J. Hong, D. C. Feng, H. Liang, G. Y. Feng : *Chin. J. Anal. Chem.*, **42**, 931 (2014).
- 27) L. Hao, D. Wu, K. Ding, H. Meng, X. Yan, Y. Guan : *J. Chromatogr. A*, **1380**, 171 (2015).
- 28) B. L. van Drooge, I. Nikolova, P. P. Ballesta : *J. Chromatogr. A*, **1216**, 4030 (2009).
- 29) E. Grandesso, P. P. Ballesta, K. Kowalewski : *Talanta*, **105**, 101 (2013).
- 30) L. Ding, T. W. Chan, F. Ke, D. K. W. Wang : *Talanta*, **89**, 433 (2014).
- 31) 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山 薫, 内田悠太, 齊藤伸治, 名古屋俊士 : 大気環境学会誌, **47**, 241 (2012).
- 32) S. Yadav, A. Tandon, A. K. Attri : *J. Hazard. Mater.*, **252**, 29 (2013).
- 33) M. C. H. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, Z. D. Ristovski, E. R. Jayaratne : *Atmos. Environ.*, **41**, 150 (2007).
- 34) K. Toda, W. Tokunaga, Y. Gushiken, K. Hirota, T. Nose, D. Suda, J. Nagai, S. Ohira : *J. Environ. Monit.*, **14**, 1462 (2012).
- 35) 長井 淳, 中村行秀, 大平慎一, 戸田 敬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 775 (2013).
- 36) 戸田 敬, 廣田和敏, 徳永 航, 須田大作, 具志堅洋介, 大平慎一 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 489 (2011).
- 37) L. Mu, L. Peng, X. Liu, C. Song, H. Bai, J. Zhang, D. Hu, Q. He, F. Li : *Atmos. Environ.*, **83**, 202 (2014).
- 38) J. He, S. Fan, Q. Meng, Y. Sun, J. Zhang, F. Zu : *Atmos. Environ.*, **89**, 207 (2014).
- 39) M. Kishida, A. Nishikawa, K. Fujimori, Y. Shibutani : *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1340 (2011).
- 40) 伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 齊藤勝美, 田邊 潔, 小林伸治 : エアロゾル研究, **163**, 163 (2008).
- 41) 田中伸幸, 赤井依美, 津崎昌東, 宮崎あかね : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **61**, 901 (2012).

Direct Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM_{2.5} by Thermal Desorption-GC/MS and Analysis of Their Diurnal/Seasonal Variations and Field Burning in Kumamoto

Dai YAMASAKI¹, Hidetaka KAJIWARA¹, Masataka KIRII¹, Shinichi OHIRA¹ and Kei TODA^{*1}

* E-mail : todakei@sci.kumamoto-u.ac.jp

¹ Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

(Received February 26, 2015; Accepted May 21, 2015)

In order to establish a simple and highly sensitive analytical method, thermal desorption followed by gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) was investigated for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5}. In this work, the TD condition was optimized for PAHs in filter samples, and the performance was compared with those by the solvent extraction method (SE). Even the TD method was much simpler, sensitivity is much higher compared to that of the SE method. TD-GC/MS was highly sensitive and PAHs could be detected with shorter sampling time. Accordingly, detailed seasonal variations were obtained with relatively shorter sampling time (1–3 days) for the long term. While the PM_{2.5} concentration changed in small ratio in different seasons, the PAH concentrations were much higher in the winter and spring when PAHs were largely emitted on the Chinese continent and transferred to Japan. The TD-GC/MS is highly sensitive, and a daily variation was obtained with a 4 h resolution. Furthermore the PAHs compositions emitted in the field burning could be determined just by sampling the air by driving a car for a half an hour through the burning grass field. The ratio of low molecular PAHs (3–4 rings) was higher in the field burning sample compared to those in PM_{2.5} sampled in Kumamoto-city for days. The TD-GC/MS is superior in both analytical cost and performance, and is expected to be used for many applications in atmospheric analysis and air monitoring.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; thermal desorption; gas chromatography; PM_{2.5}; air pollution; field burning.