

## はじめに

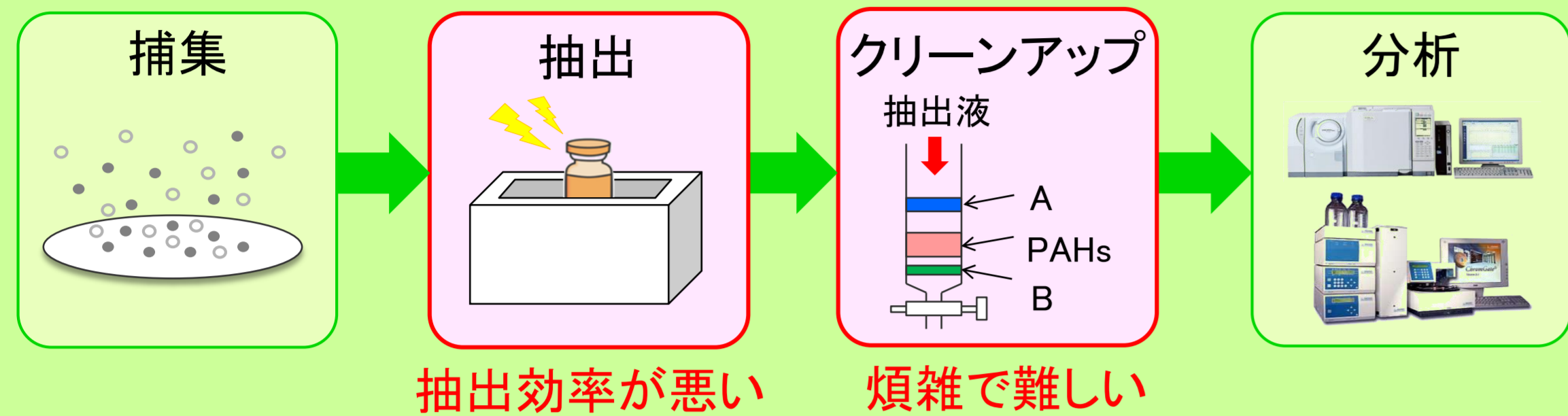
### 多環芳香族炭化水素(PAHs)

- ベンゼン環を2つ以上有する芳香族炭化水素
- 発生源……有機物の不完全燃焼
- 毒性……発がん性、変異原性
- 大気中の存在形態……気体(≤4環)

より毒性が高い  
吸入により肺の深部に到達

粒子状物質に吸着した状態(≥4環)

### 従来の粒子中PAHsの分析方法と問題点

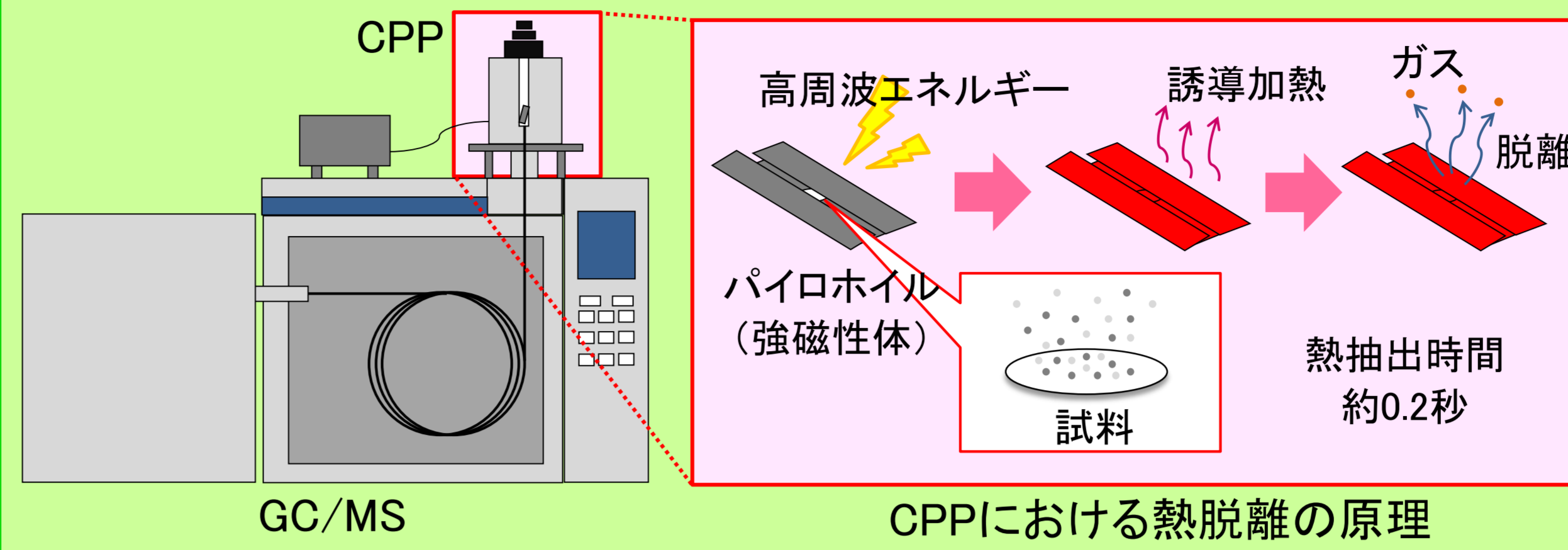


抽出効率が悪い 煩雑で難しい

PAHsは抽出効率が悪く、分析時における妨害成分を除去するためのクリーンアップは操作が煩雑で難しい。また、これらの前処理には時間がかかる。

### 新手法の提案 ~CPP-GC/MS法~

- 装置……GC/MSの試料導入部に、熱分解装置CPPを取り付けたもの
- 原理……CPPで試料中の成分を瞬時に熱脱離し、気化した成分をGC/MSで分析



- メリット
  - ・試料を直接導入するため、抽出・クリーンアップ等の前処理が不要
  - ・CPPは小さく、持ち運びが容易 → 優れた可搬性

### キューリーポイントパイロライザー(CPP)

キューリーポイントを応用した誘導加熱により、試料を瞬時的に熱分解する熱分解装置。温度の立ち上がりが早く(約0.2秒)、再現性が良い。本研究では、CPPを熱脱離装置として用いる。

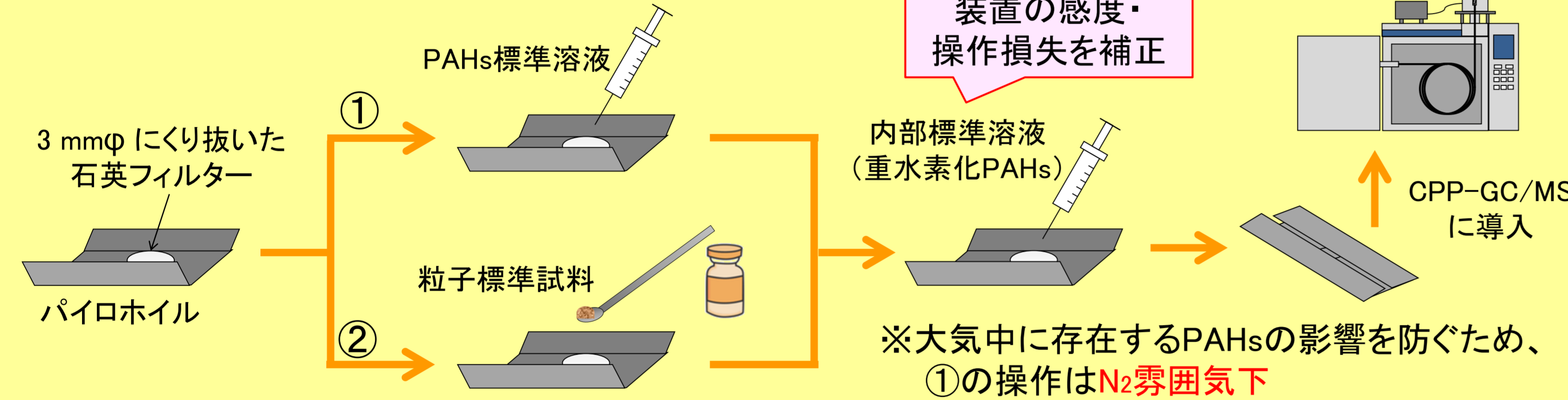
### 本研究の目的

CPP-GC/MS法を粒子中PAHs分析に応用し、簡易分析法としての有用性を評価すること

## 実験概要

### 実験手順

- ① PAHs標準溶液を用いた最適分析条件の検討/直線性評価/検出下限・定量下限の算出
- ② 粒子標準試料を用いたPAHs回収率の算出



### 試薬・試料

- 標準溶液……EPA 610 用多環芳香族炭化水素 Mix (SUPELCO, USA, 16種PAHs 100-2000 μg/mL (in MeOH:DCM = 1:1))
- 内部標準溶液……EPA 8270 半揮発性物質内部標準 Mix (SUPELCO, USA, 5種d-PAHs 2000 μg/mL in DCM)
- 粒子標準試料……NIST SRM 1649b urban dust (1976年~1977年にアメリカのワシントンDCで捕集された大気粉塵)

### 対象PAHs

米国環境保護庁(EPA)により特定汚染物質として指定されている16種類のうち、Naphthaleneを除く15種類のPAHs (Table 1 参照)

## 実験結果と考察

### 実験(a) CPP-GC/MS法の最適分析条件の検討

実験手順①に従い、CPP-GC/MS分析において分析結果に影響を及ぼす重要なパラメータ(熱脱離温度、熱脱離時間、キャリアガス流量)について、回収率と再現性(相対標準偏差; RSD%)の観点から、PAHsの分析で良好な結果が得られる条件(最適条件)を求めた。

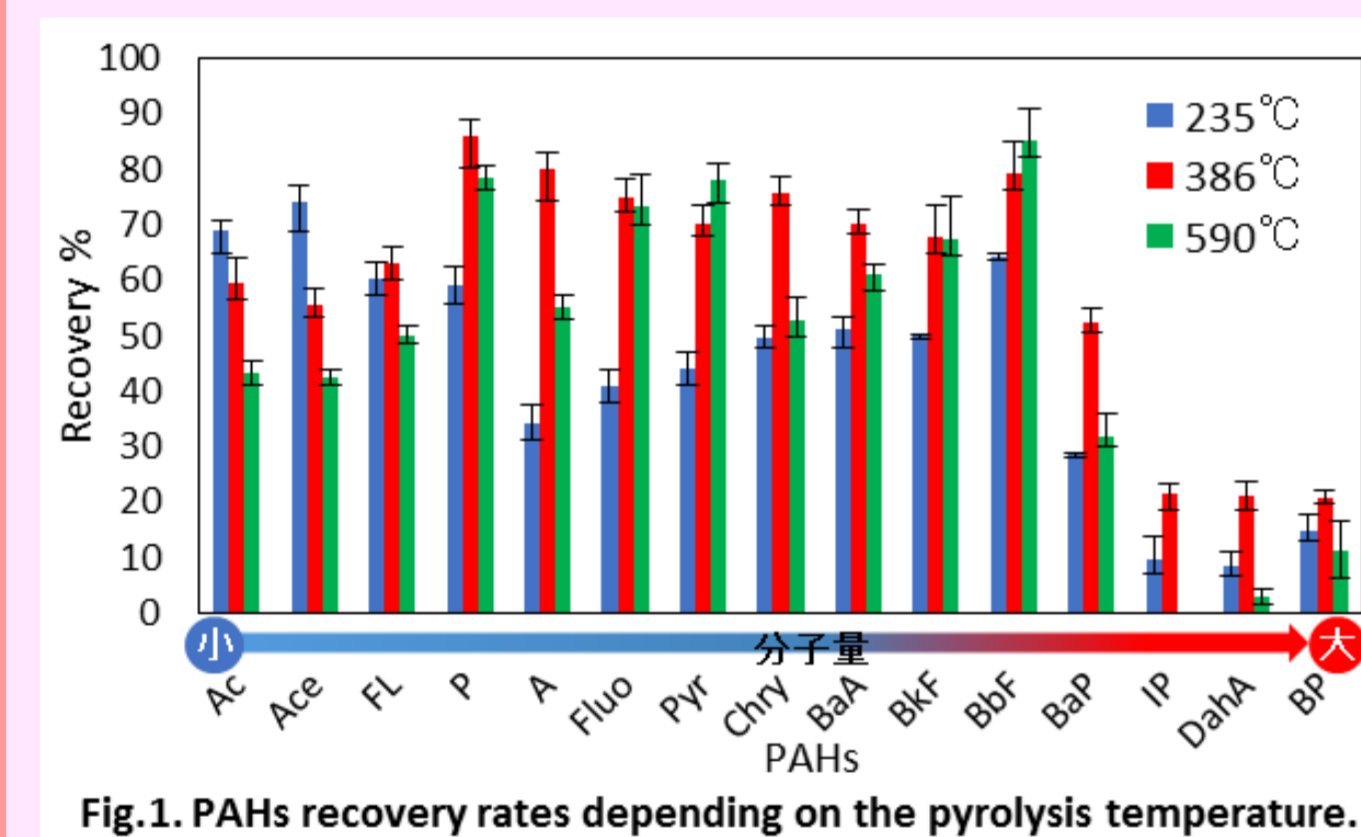


Fig. 1. PAHs recovery rates depending on the pyrolysis temperature.

#### 【熱脱離温度の検討】

- 低分子量PAHsは、熱脱離温度の増加に伴い回収率が低下
    - 沸点が低いため熱分解による損失が増加
  - その他のPAHsは、386°Cで最高回収率
    - 235°Cでは温度不足、590°Cでは熱分解
- 全体的に386°Cにおいて良好な回収率 RSD%値も10%以下

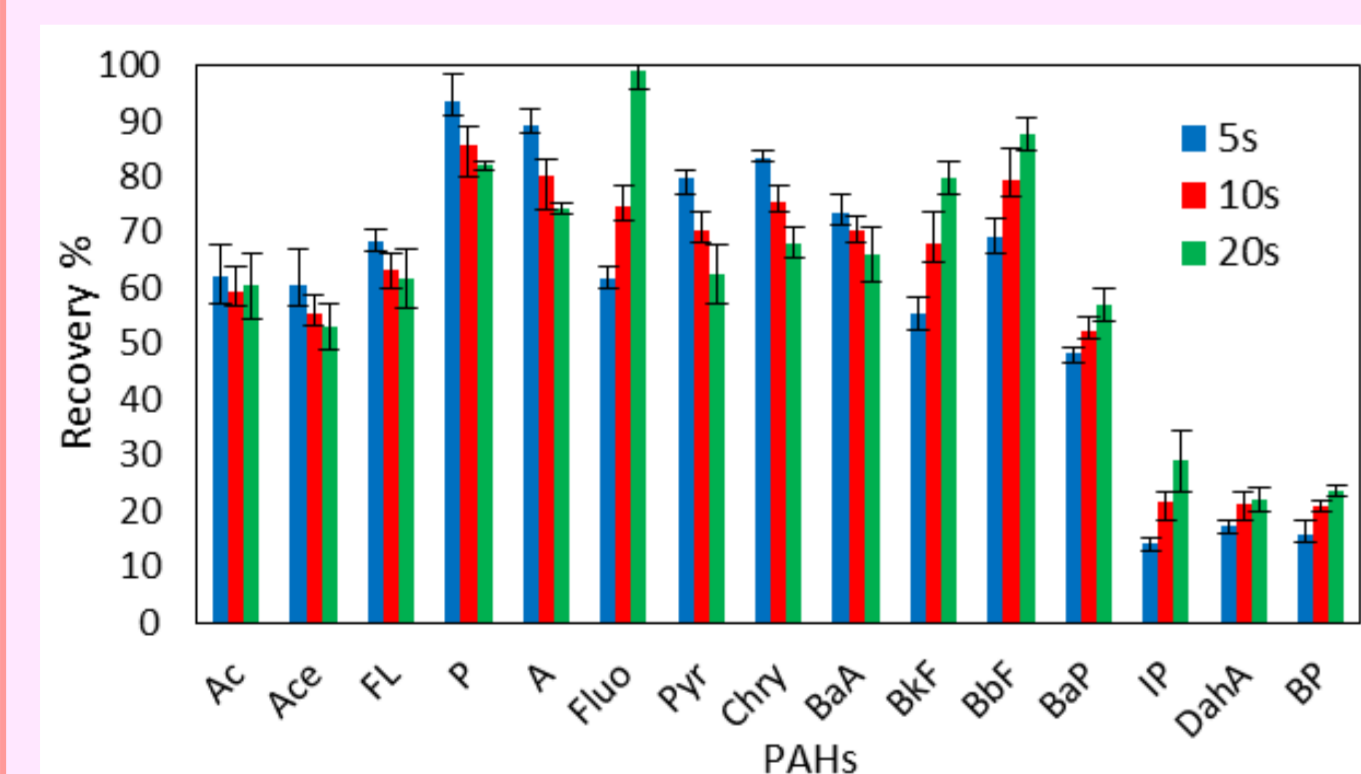


Fig. 2. PAHs recovery rates depending on the pyrolysis time.

#### 【熱脱離時間の検討】

- 大部分のPAHsは、熱脱離時間の増加に伴い回収率が低下
    - 熱分解による損失が増加
  - 高分子量PAHsは、熱脱離時間の増加に伴い回収率が低下
    - 揮発しにくい脱離に長い時間が必要
- 全体的に10 sにおいて良好な回収率 RSD%値も10%以下

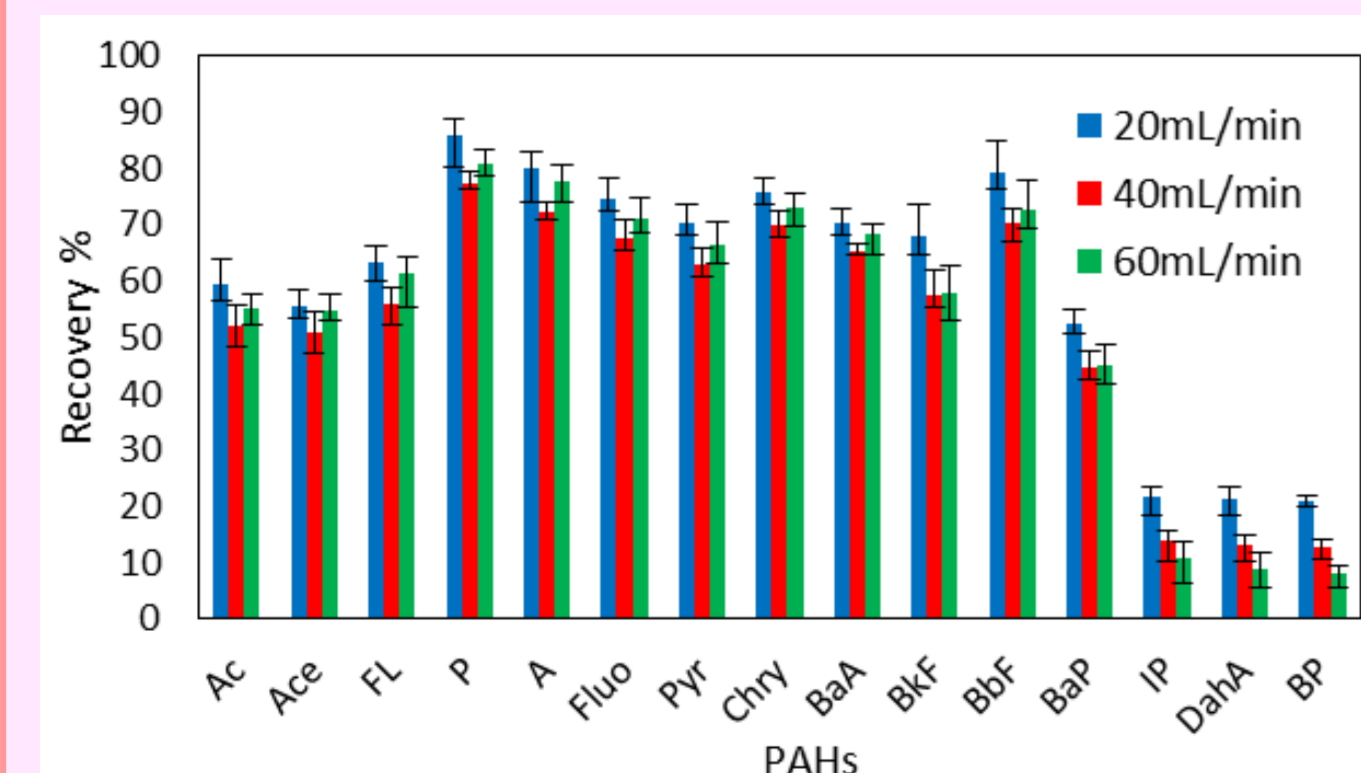


Fig. 3. PAHs recovery rates depending on the carrier gas flow.

#### 【キャリアガス流量の検討】

- 全PAHsにおいて、20 mL/minで最高回収率
  - 回収率の変動が小さい
    - 流量が分析結果に与える影響は小さい
- 全体的に20 mL/minにおいて良好な回収率 RSD%値も10%以下

### 【高分子量PAHsの回収率低下 (Fig. 1~3)】

- 高分子量PAHs(IP, DahA, BP)の回収率が低い
  - 高分子量PAHsは蒸気圧が低いため、脱離が部分的であった可能性
  - ニードル、GC/MS注入口(各300°C)への温度低下による凝縮吸着

PAHs分析におけるCPP-GC/MS法の最適条件の決定  
熱脱離温度: 386°C、熱脱離時間: 10 s、キャリアガス流量: 20 mL/min

### 分析条件

- GC/MS条件
  - 機器: GCMS-QP2010(島津製作所)
  - 温度プログラム: 50°C(3min)-10°C/min-300°C(10min)
  - 注入モード: Splitless
  - イオン検出法: SIM法
- CPP条件
  - 機器: JHP-5(日本分析工業)
  - オープン温度: 300°C
  - ニードル温度: 300°C

### 実験(b) 直線性評価、検出下限・定量下限値の算出

実験手順①に従い、実験(a)で得られた最適条件(熱脱離温度386°C、熱脱離時間10 s、キャリアガス流量20 mL/min)における、CPP-GC/MS法の検量線を作成した。

Table 1 Linearity and LODs and LOQs of the method

PAHs	Abbreviation	Rings	Linearity(r)	LOD(ng)	LOQ(ng)
Acenaphthylene	Ac	3	0.9995	0.009	0.030
Acenaphthene	Ace	3	0.9995	0.005	0.016
Fluorene	FL	3	0.9997	0.009	0.031
Phenanthrene	P	3	0.9996	0.005	0.017
Anthracene	A	3	0.9996	0.003	0.010
Fluoranthene	Fluo	4	0.9995	0.007	0.023
Pyrene	Pyr	4	0.9995	0.002	0.008
Benz[a]anthracene	Chry	5	0.9996	0.011	0.038
Chrysene	BaA	5	0.9996	0.011	0.038
Benzo[b]fluoranthene	BkF	5	0.9997	0.086	0.288
Benzo[k]fluoranthene	BbF	5	0.9997	0.086	0.288
Benzo[a]pyrene	BaP	5	0.9996	0.020	0.067
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	6	0.9983	0.020	0.067
Dibenzo[a,h]anthracene	DahA	5	0.9995	0.020	0.068
Benzo[ghi]perylene	BP	6	0.9988	0.040	0.134

- 10 pg-1 ngの範囲で良好な直線性 (相関係数  $r \geq 0.9983$ ,  $p < 0.001$ )
  - 検出下限(10σ): 0.02~0.086 ng
  - 定量下限(3σ): 0.008~0.288 ng
- 大気換算→0.059~2.12 ng/m<sup>3</sup>

導入するフィルターの面積を増やす(3 mmφのフィルター枚数を増やす)ことで、より低濃度のサンプルも定量可能

### 実験(c) 粒子標準試料を用いたPAHs回収率の算出

実験手順②に従い、実験(a)で得られた最適条件を用いて、粒子標準試料(約40 μg)の分析を行い、PAHsの回収率を算出した。

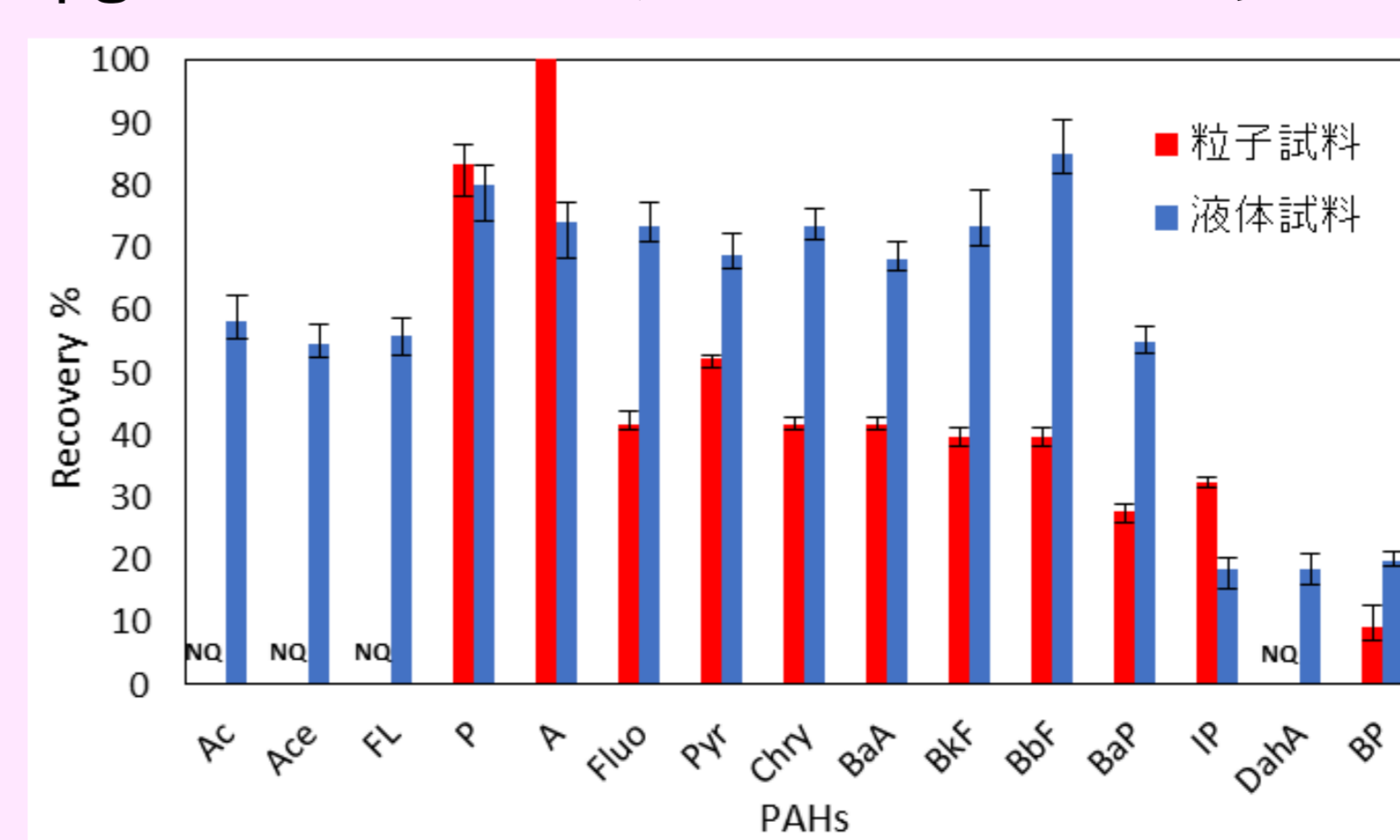


Fig. 4. Recovery rates of PAHs in particles.

Ac, Ace, FL, DahAは定量下限以下であったため、定量できなかった(NQ)。粒子試料を用いた場合、再現性は良好であったものの、PAHs回収率は全体的に低い結果となった。しかし、熱脱離温度や熱脱離時間等のパラメータを調整することにより、脱離効率の向上が期待できる。

粒子標準試料を用いて再度最適条件の検討を行い、PAHs回収率の更なる向上を目指す

### 今後の展望

- 粒子標準試料を用いた最適条件の検討
- 他種の粒子標準試料を用いて、試料間の回収率を比較
- 実大気サンプルへの応用

