

## GC-MS を用いた大気中多環芳香族炭化水素酸化物の 分析法開発に関する基礎検討

岸田 真男<sup>1\*</sup>, 今村 清<sup>1)</sup>, 亀田 貴之<sup>2)</sup>, 早川 和一<sup>2)</sup>, 坂東 博<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>大阪府環境農林水産総合研究所 (〒537-0025 大阪府大阪市東成区中道1-3-62)

<sup>2)</sup>金沢大学大学院医薬保健研究域薬学系 (〒920-1164 石川県金沢市角間町)

<sup>3)</sup>大阪府立大学大学院工学研究科 (〒599-8231 大阪府堺市中区学園町1-1)

[平成22年1月4日受付, 平成22年4月19日受理]

### Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere using Gas Chromatograph-Mass Spectrometer

Masao KISHIDA<sup>1)</sup>, Kiyoshi IMAMURA<sup>1)</sup>, Takayuki KAMEDA<sup>2)</sup>,  
Kazuichi HAYAKAWA<sup>2)</sup> and Hiroshi BANDOW<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Research Institute for Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government  
(1-3-62 Nakamichi, Higashinari, Osaka, Osaka 537-0025)

<sup>2)</sup>Kanazawa University  
(Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192)

<sup>3)</sup>Osaka Prefecture University  
(1-1 Gakuen, Naka, Sakai, Osaka 599-8531)

[Received January 4, 2010; Accepted April 19, 2010]

#### Summary

A determination method of atmospheric oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (Oxy-PAHs) in particulate matter and the gaseous phase using gas chromatograph (GC)-mass spectrometer (MS) was studied in the present study. First, we obtained fundamental data of GC-MS analyses (mass spectra and calibration curves) of twelve Oxy-PAHs as follows: acenaphthenequinone (AceQ), 1,4-naphthoquinone (1,4-NQ), 9-fluorenone (9-F-one), 1,4-phenanthrenequinone (1,4-PQ), 1,4-, 9,10-anthaquinone (1,4-, 9,10-AQ), 1-hydroxyanthraquinone (1-OHAQ), 1,2-benzanthraquinone (1,2-BAQ), benz[*c*]phenanthrene[1,4]quinone (BcP-1,4Q), 3,4-dihydrobenzo[*a*]anthracene-1(2*H*)-one (BaA-one), 1,4-chrysenequinone (1,4-CQ) and 9,10-dihydrobenzo[*a*]pyrene-7(8*H*)-one (BaP-one). Subsequently, to evaluate collection efficiency of Oxy-PAHs, air was passed through a quartz-fiber filter (QFF) spiked with authentic Oxy-PAHs and then through cleaned polyurethane form (PUF) plugs using a mini-pump or a low-volume air sampler for 24 h in the dark at a constant room temperature (20 or 35 °C). Oxy-PAHs retained on the QFF and those trapped within PUF plugs were simultaneously Soxhlet extracted, purified with silica by gel column chromatography and determined using GC-MS.

The calibration curves for the determination of the twelve Oxy-PAHs were proportional in the concentration range between 0.02 and 1.0 µg/mL with  $r^2$  values of 0.960-0.999. Among the twelve Oxy-PAH compounds examined, recoveries of six compounds (1,4-NQ, 9-F-one, 9,10-AQ, 1,2-BAQ, BaA-one and BaP-one) during sampling, Soxhlet-extraction and clean-up procedures sufficiently yielded 79-127% at a room temperature of 20 °C and 57-127% at 35 °C. The method detection limits (MDLs) of the six compounds ranged between 0.61-1.07 ng/m<sup>3</sup>.

The proposed method was applied to the determination of the six Oxy-PAH compounds in the atmosphere. Air sample was collected at an urban location of Osaka, Japan for 12-13 February 2007. 1,4-NQ, 9-F-one and 9-F-one were detected in the sample at concentration level of approximately 0.7-3 ng/m<sup>3</sup>.

**Key words:** GC-MS, Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, Particulate matter, Gaseous phase, Osaka

\*現所属: 大阪府商工労働部商工振興室 (大阪府大阪市中央区谷町2丁目)  
Commerce and Industry Promotion Office, Department of Commerce, Industry and Labor, Osaka Prefectural Government  
(2 Tanimachi, Chuo, Osaka, Osaka 540-8570)

## 1. はじめに

トラックなどの大型車に搭載されているディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと比較して、窒素酸化物や粒子状物質 (Particulate matter [PM]) を多量に排出する<sup>1)</sup>。PM については、がん、呼吸器あるいは心臓血管系疾患への寄与が指摘されている<sup>1)</sup>が、中でも粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下の微小粒子 (PM<sub>2.5</sub>) は、その粒径の小ささから肺の深部に進入しやすく、人体への影響が危惧されている。日本においては、2009年9月、環境省がPM<sub>2.5</sub>の環境基準について告示を行う<sup>2)</sup>など、国および地方自治体は、現在、その規制と対策に取り組んでいるところである。しかしながら、PMの表面上あるいはその内部に存在する化学物質の生体への影響についての情報は比較的少ないと思われる。

粒子状化学物質の代表的なものとして、多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [PAHs]) が挙げられる。これらは、発がん性あるいは変異原性など人体に悪影響を及ぼす<sup>3)</sup>ことが知られており、世界中で調査研究が実施されている<sup>4-18)</sup>。この他、ニトロ化PAHs<sup>19-22)</sup>やPAH酸化物 (Oxygenated PAHs [Oxy-PAHs])<sup>23-29)</sup>についても、PAHsと同様、人体への健康影響などが報告されている。中でも、Oxy-PAHsは、生体内においてレドックスサイクリングを介して活性酸素種を生成し、DNA損傷などの酸化ダメージを与えたりすることが明らかになっている<sup>1, 25)</sup>。このことから、大気中Oxy-PAHsの濃度レベルやその動態を把握することは非常に重要である。

粒子状Oxy-PAHsの分析には、一般的に高速液体クロマトグラフ (High-performance liquid chromatograph [HPLC]) が使用されており、検出器として蛍光検出器<sup>23-25)</sup>、化学発光検出器<sup>26)</sup>あるいはタンデム質量分析計 (Mass spectrometer [MS])<sup>27)</sup>などが用いられている。一方、ガスクロマトグラフ (Gas chromatograph [GC]) -MSを用いたOxy-PAHsの分析については、これらの化合物は蒸気圧が比較的低く、極性が比較的高いため、感度が不十分である<sup>23)</sup>と考えられおり、使用頻度はHPLCと比較して非常に低い<sup>28, 29)</sup>。しかし、GC-MSは多成分一斉分析に適していることから、基礎的な検討が必要であると思われる。

粒子状Oxy-PAHsのサンプリングについては、ハイボリューム (High volume [HV]) エアースンプラーを用いて石英繊維ろ紙 (Quartz-fiber filter [QFF]) 又はガラス繊維ろ紙上に捕集するのが一般的である。しかし、Oxy-PAHsのうち比較的分子量の低い9,10-anthraquinone等については、蒸気圧が比較的高い<sup>30)</sup>ため、粒子のみならず気相にも存在している可能性がある。しかし、Oxy-PAHsのPM-気相間分配に関する情報はほとんどない。また、HVエアースンプラーを用いた試料採取時には、ろ紙を通過する多量のオキシダントによるOxy-PAHsの分解やBlow-off等のアーティファクトが懸念される<sup>18, 31)</sup>。

本研究では、粒子状および気体状Oxy-PAHsのGC-MSを用いた分析手法の開発を目的として、12化合物を対象に、QFFとポリウレタンフォーム (Polyurethane form [PUF]) を用いた捕集効率、クリーンアップ及びGC-MS測定について基礎的な検討を行った。捕集効率の検討については、20℃あるいは35℃に設定した恒温室内にて遮光された状態で実施した。さらに、試料採取時におけるアーティファクトを最小限に抑えるため、ミニポンプ又はローボリューム (Low volume [LV]) エアースンプラーを用いて低流速 (5 L/min) で大気を吸引した。各実験手法については化学物質分析法開発マニュアル<sup>32)</sup>を参考とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 Oxy-PAHs 標準試薬

本研究で検討したOxy-PAHsは、acenaphthenequinone (AceQ), 1,4-naphthoquinone (1,4-NQ), 9-fluorenone (9-F-one), 9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ), 1,4-, 9,10-anthraquinone (1,4-, 9,10-AQ), 1-hydroxyanthraquinone (1-OHAQ), 1,2-benzanthraquinone (1,2-BAQ), benz[c]phenanthrene[1,4]quinone (BcP-1,4Q), 3,4-dihydrobenzo[a]anthracene-1 (2H)-one (BaA-one), 1,4-chrysenoquinone (1,4-CQ), 9,10-dihydrobenzo[a]pyrene-7(8H)-one (BaP-one) の12化合物で、東京化成製、Aldrich製、Avocado Research Chemicals製、ICN Biomedicals製およびFluka BioChemika製を使用した。

### 2. 2 大気中Oxy-PAH化合物の捕集

#### 2. 2. 1 捕集の概要

前段にQFF (直径47 mm, 東京ダイレック)、後段にPUF (直径50 mm, 高さ50 mm, GLサイエンス) 2個を小型サンプラー (特注品, GLサイエンス) に直列に装着し、QFFで大気中PMを、PUFで気体状物質を捕集した。本研究では、ミニポンプ (MP- $\Sigma$ 500, 柴田科学) 又はLVエアースンプラー (SP208 LV-30 L, GLサイエンス) を用いて流速5.0 L/minで24時間、大気を通気した。QFFは600℃で4時間加熱したものを、PUFはアセトンで8時間、続いてジクロロメタンで16時間ソックスレー抽出にて洗浄し、真空デシケーターで24時間以上乾燥させたものを使用した。

#### 2. 2. 2 測定方法の検出下限値 (Method detection limit [MDL]) 算出用及び大気調査用試料の捕集

測定方法の検出下限値 (Method detection limit [MDL]) 算出用として、洗浄したQFFとPUFを装着したサンプラーを8組用意し、2.2.1に従い、同時に大気を吸引した。大気試料は大阪市東区に位置する大阪府環境農林水産総合研究所 (以下、研究所と記す) で採取した。この地点は、近くに交通量の多い阪神高速道路や主要幹線道路があり、種々の大気中化学物質の調査が実施されている<sup>8,9,33-35)</sup>。捕集後、8組のうち7組のQFFに各Oxy-PAH化合物を30 ng添加した。添加方法は、1 ng/ $\mu\text{L}$ のOxy-PAHs混合標準溶液 (溶媒:ヘキサン) をマイクロシリンジで30  $\mu\text{L}$ 分取し、QFF上に円を描くように滴下した。ヘキサンは室温にてすぐに蒸発した。添加後、QFFはPUFと併せて前処理に供した (2.3参照)。無添加の1組についてはブランク試験用とした。

大気調査用の試料は、2007年2月12-13日の24時間、研究所にて2.2.1に従い採取した。採取後、QFFとPUFはそのまま前処理に供した (2.3参照)。

#### 2. 2. 3 添加回収実験

洗浄したQFFに各Oxy-PAH化合物を300 ng添加した。添加方法は、10 ng/ $\mu\text{L}$ のOxy-PAHs標準ヘキサン溶液をマイクロシリンジで30  $\mu\text{L}$ 分取し、QFF上に滴下した。そのQFFと洗浄済みのPUFをサンプラーに装着し、研究所内の恒温室内にて、一定温度の下、消灯した状態で、2.2.1に従い大気を吸引した。この試験については、20℃および35℃で実施し、添加回収実験用として4-5組、ブランク試験用として1組を実験毎に用意した。その後、QFFおよびPUFは前処理に供した (2.3参照)。

### 2. 3 前処理及びGC/MS測定

2.2の各実験において用意したQFFおよびPUFを併せてソックスレー抽出管に挿入し、ジクロロメタンを用いて24時間抽出を行った。粗抽出液は、ヘキサンへ転溶後、5gの5%含水シリカゲ

ルでクリーンアップを行い、内標準物質 (fluoranthene- $d_{12}$  および perylene- $d_{12}$ , 和光純薬製) をそれぞれ 25 ng ずつ添加後、窒素吹き付けにより 1 mL に濃縮した。本実験で使用した 5 % 含水シリカゲルは、シリカゲル (C-200, 和光純薬製) 47.5 g と蒸留水 2.5 mL を三角フラスコに入れ、約 10 分間激しく振とうして調製し、3 時間程度デシケーター内で放置したものを使用した。有機溶媒は和光純薬製の農薬分析用を使用した。

調製した濃縮液 1 mL のうち 1  $\mu$ L を GC-MS (HP6890 A; Agilent, 5973 N Mass Selective Detector; Agilent) に注入し、Oxy-PAH 化合物を定量した。測定条件は Table 1 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 Oxy-PAH 化合物のマススペクトル

Oxy-PAH 化合物および内標準物質のトータルイオンクロマトグラム (Total ion chromatogram [TIC]) を Fig. 1 に示す。検討した

すべての化合物のピークが検出された。

各化合物のマススペクトルを Fig. 2 に示す。AceQ 以外の 11 化合物については、定量用イオンとして分子イオンを示した。Oxy-PAH 化合物の定量用および確認用イオン (定量用イオンは下線) は、1,4-NQ ( $m/z$  158, 102), 9-F-one ( $m/z$  180, 152), AceQ ( $m/z$  126, 182), 1,4-PQ ( $m/z$  208, 152), 9,10-AQ ( $m/z$  208, 180), 1,4-AQ ( $m/z$  208, 152), 1-OHAQ ( $m/z$  224, 139), 1,2-BAQ ( $m/z$  258, 202), BaA-one ( $m/z$  270, 212), 1,4-CQ ( $m/z$  258, 202) および BaP-one ( $m/z$  270, 214) となった。

#### 3. 2 検量線及び装置の検出下限値 (Instrumental detection limit [IDL])

各 Oxy-PAHs の標準品 10 mg を 10 mL のヘキサンに溶解し、1.0 mg/mL としたものを標準原液とし、ヘキサンで適宜希釈して、標準溶液が 0.02-1.0  $\mu$ g/mL、内標準物質が 0.5  $\mu$ g/mL となるように標準溶液を調製した。この標準溶液から得られた各 Oxy-PAHs の

Table 1 Analytical conditions of GC-MS for the determination of Oxy-PAHs

GC	
Column	SLB-5ms (Supelco, PA, USA) 30 m $\times$ 0.25 mm I.D., 0.25 $\mu$ m f.t.
Column temp.	70 $^{\circ}$ C (1 min. hold), 30 $^{\circ}$ C/min. to 130 $^{\circ}$ C, 5 $^{\circ}$ C/min. to 310 $^{\circ}$ C (6 min. hold).
Carrier gas	He (constant flow: 1.2 mL/min)
Injection temp.	300 $^{\circ}$ C
Injection mode	splitless
MS	
Ion source	EI positive
Ion source temp.	300 $^{\circ}$ C
Interface temp.	200 $^{\circ}$ C
Ionization voltage	70 eV

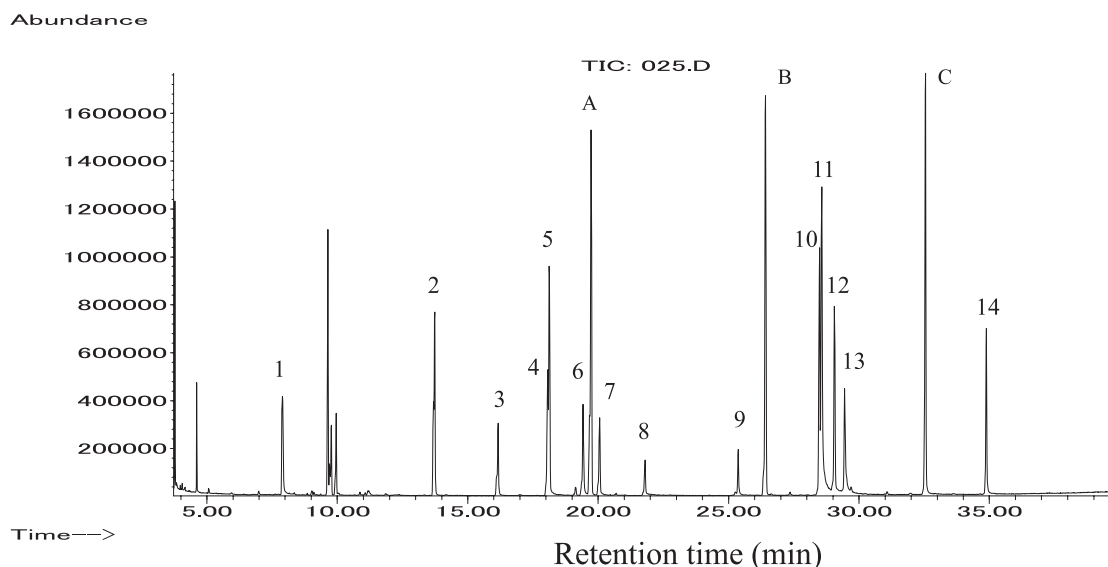


Fig. 1 Total ion chromatogram of authentic Oxy-PAH compounds and deuterated PAHs

Concentration of each Oxy-PAH and deuterated PAH were 1.0 and 0.5 ng/mL, respectively. 1: 1,4-NQ, 2: 9-F-one, 3: AceQ, 4: 1,4-PQ, 5: 9,10-AQ, 6: 1,4-AQ, 7: 1-OHAQ, 8: 9,10-PQ, 9: 2-OHAQ, 10: 1,2-BAQ, 11: BcP-1,4-one, 12: BaA-one, 13: 1,4-CQ, 14: BaP-one, A: fluoranthene- $d_{12}$ , B: chrysene- $d_{12}$ , C: perylene- $d_{12}$ . Peak nos. 8 and 9 were not examined, and C was not used in the current study

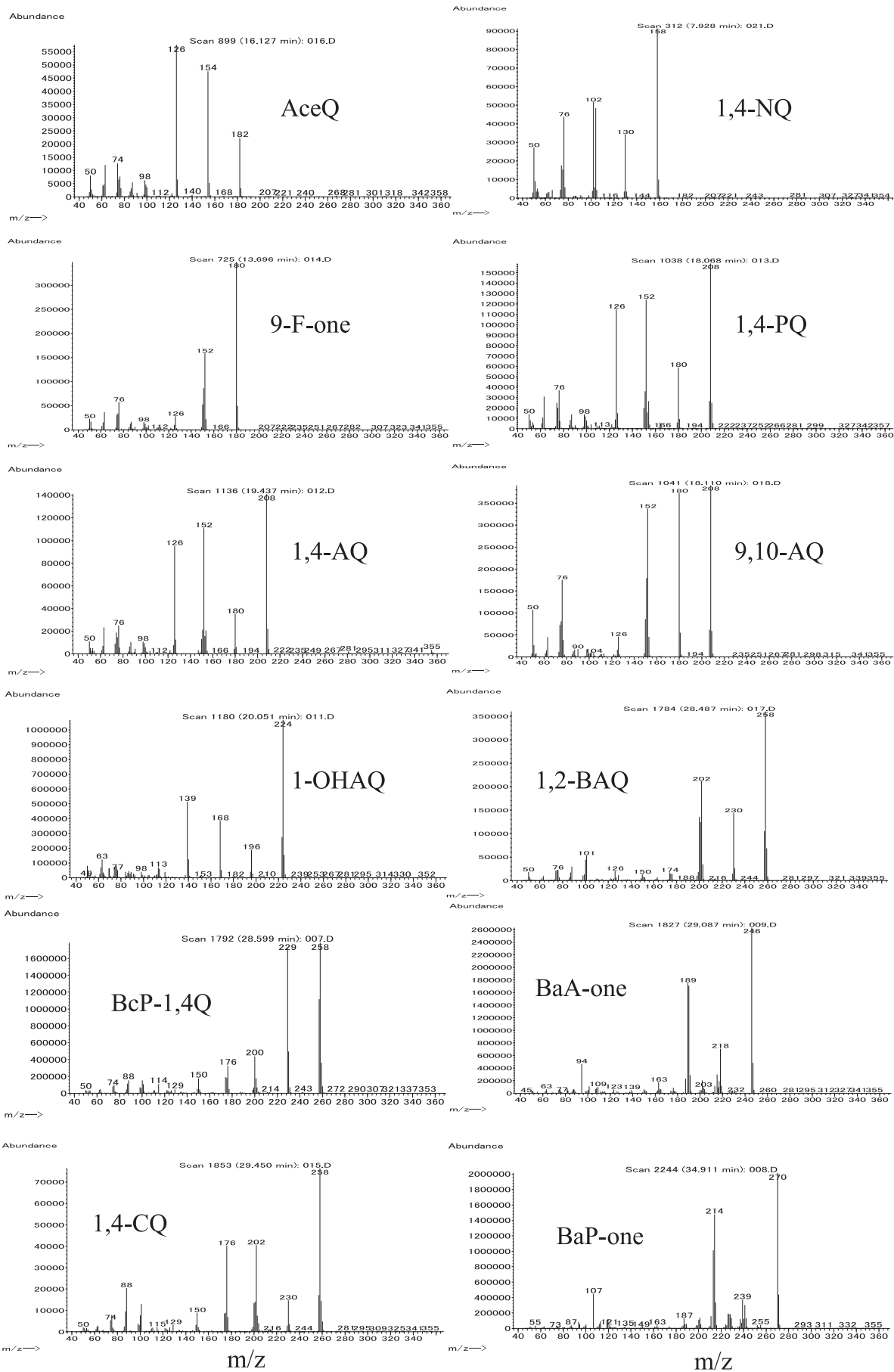


Fig. 2 Mass spectra of twelve authentic Oxy-PAH compounds

ピーク面積と内標準物質 (fluoranthene-*d*<sub>10</sub> 又は perylene-*d*<sub>12</sub>) のピーク面積比と濃度比から検量線を作成した (Fig. 3 および Table 2)。検討したすべての Oxy-PAH 化合物について、0.02-1.0 μg/mL の間で直線関係が認められた ( $r^2$ : 0.9604-0.9997)。

続いて、検量線の最低濃度である 0.02 μg/mL 標準溶液を 7 回繰り返し測定することにより、装置の検出下限値 (Instrumental detection limit [IDL]) を求めた (Table 2)。算出方法は次式<sup>22)</sup>に従った。

$$IDL = t(n-1, 0.01) \times S_c \quad (1)$$

ここで、 $S_c$  は  $n$  回繰り返し分析での標準偏差、 $t(n-1, 0.01)$  は危険率 1%、自由度  $n-1$  の  $t$  値 (片側) を指す。検討した Oxy-PAH 化合物の IDL 値は 2.5-8.9 pg/μL (相対標準偏差: 3.4-1.4%) であった。これらの値は、LC-化学発光検出器による 1,2-NQ, 1,4-NQ, 9,10-AQ および 9,10-PQ の検出下限値 (4.1-9.5 pg/μL: S/N = 3 より算出)<sup>26)</sup> や LC-蛍光検出器による 1,2-BAQ の検出下限値 (1.3 pg/μL: S/N = 3 より算出)<sup>23)</sup> と比較して同程度あるいは若干上回っている程度であったが、LC-タンデム MS による benzo[*a*]pyrene-dione 等の定量下限値 (0.03-1.7 pg/μL: S/N = 10 より算出)<sup>27)</sup> を大きく上回っていた。引用したこれらの文献とは調査対象物質が必ずしも一致しておらず、ここでは詳細は解らないが、1,4-

NQ, 9,10-AQ および 1,2-BAQ の感度については、GC-MS と各種 HPLC 法との間に顕著な差はないと推察される。

### 3. 3 シリカゲルカラムクロマトグラフィーの分画試験

各 Oxy-PAH 化合物 100 ng をカラムクロマト管 (内径 1.5 cm) に充填した 5 g の 5% 含水シリカゲルの上端に添加し、第一画分としてヘキサンを 25 mL ずつ計 100 mL 滴下し、続いて第二画分として 5% アセトン/ヘキサンを 20 mL ずつ計 100 mL 滴下した。その後、2.5 に従い各分取液に内標準物質を添加後、窒素吹き付けにより 1 mL に定容し、GC-MS にて各分取液中 Oxy-PAHs を定量した。Fig. 4 のとおり、第一画分には Oxy-PAH 化合物はほとんど溶出せず、大半が第二画分の 20-80 mL に溶出した。これらの結果から、ヘキサンを 100 mL 溶出させた後、5% アセトン含有ヘキサンを 80 mL 溶出させることとした。しかし、AceQ と BcP-1,4 Q についてはほとんど回収されなかった。

### 3. 4 添加回収試験 (Oxy-PAHs の捕集効率)

本研究ではサロゲート化合物を使用していないため、2.2.2 および 2.3 の操作で得られた回収率は、サンプリング操作に加えて、抽出・前処理操作を含めた値となる。ここで、Oxy-PAH 化合物の捕集効率を把握するため、初めに AceQ と BcP-1,4 Q を除いた 10 化

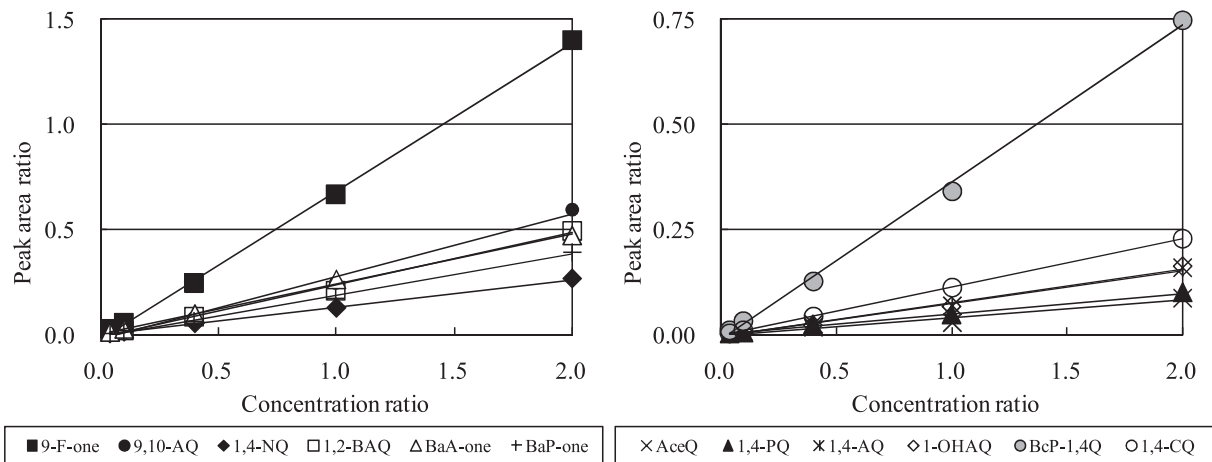


Fig. 3 Calibration curves for the determination of twelve Oxy-PAH compounds

Table 2 Calibration curves for the determination of twelve Oxy-PAH compounds and their instrumental detection limits (IDLs)

Oxy-PAHs	Calibration curves			IDL (pg/μL)	RSD (%)
	Slope	Intersept	$R^2$		
1,4-NQ	0.1309	-0.0005	0.9994	3.7	4.6
9-F-one	0.7036	-0.0214	0.9992	2.5	3.5
AceQ	0.0411	-0.0011	0.9604	6.4	7.9
1,4-PQ	0.0488	0.0007	0.9970	7.4	9.9
9,10-AQ	0.2984	-0.0235	0.9899	3.0	3.7
1,4-AQ	0.0782	-0.0034	0.9937	6.9	9.0
1-OHAQ	0.0808	-0.0059	0.9904	8.9	11.4
1,2-BAQ	0.2455	-0.0094	0.9942	4.2	5.6
BcP-1,4Q	0.3759	-0.0141	0.9979	6.8	8.3
BaA-one	0.239	0.0029	0.9968	3.3	4.1
1,4-CQ	0.1148	-0.0021	0.9997	5.8	7.3
BaP-one	0.1943	-0.0067	0.9973	2.5	3.4

化合物の抽出・前処理操作における回収率を確認した (Table 3)。実験方法は、Oxy-PAH 化合物を添加した QFF と洗浄済み PUF を 2.3 に従って抽出・前処理し、GC-MS にて定量した。ここで、回収率は添加した Oxy-PAHs の量に対する GC-MS により定量された量の割合と定義する。10 化合物のうち 1,4-PQ と 1,4-CQ の平均回収率はそれぞれ 12 % と 29 % であり、抽出・前処理過程における損失が特に顕著であったが、他の 8 化合物については 57 % (1,4-AQ) -108 % (9-F-one) の範囲内であった。

続いて、1,4-PQ と 1,4-CQ を除く 8 化合物のサンプリング操作から前処理操作における回収率を Table 3 に示す。サンプリング操作は室温を 20 °C 又は 35 °C に維持して実施したが、9-F-one および 9,10-AQ の回収率については両温度において顕著な差は認められず、回収率は 117 -127 % であった。これらの値は、抽出・前処

理操作における回収率と比較して若干増加しているが、これらの化合物が強い極性を有するため、サンプリング時に捕集した共存物質 (マトリックス) の影響を受けて定量値が過大となったと思われる<sup>36, 37)</sup>。1,4-NQ および 1,4-AQ については、20 °C での回収率は抽出・前処理操作の値とほぼ同程度であったが、35 °C における回収率は 20 °C の値を下回っていた。これは、分子量の低い 1,4-NQ と 1,4-AQ の蒸気圧は比較的高く、そのため、高温時には QFF 表面から揮散しやすくなること等が原因であると考えられる。中でも 1,4-AQ の 35 °C における回収率は 24 % であり、捕集時における損失は大きいと思われる。一方、1-OHAQ、1,2-BAQ、BaA-one および BaP-one については、20 °C における回収率は抽出・前処理操作における値とほぼ同程度であったが、35 °C における回収率は 20 °C の値を上回った。これについてもマトリックスの影響<sup>36, 37)</sup> と推察される

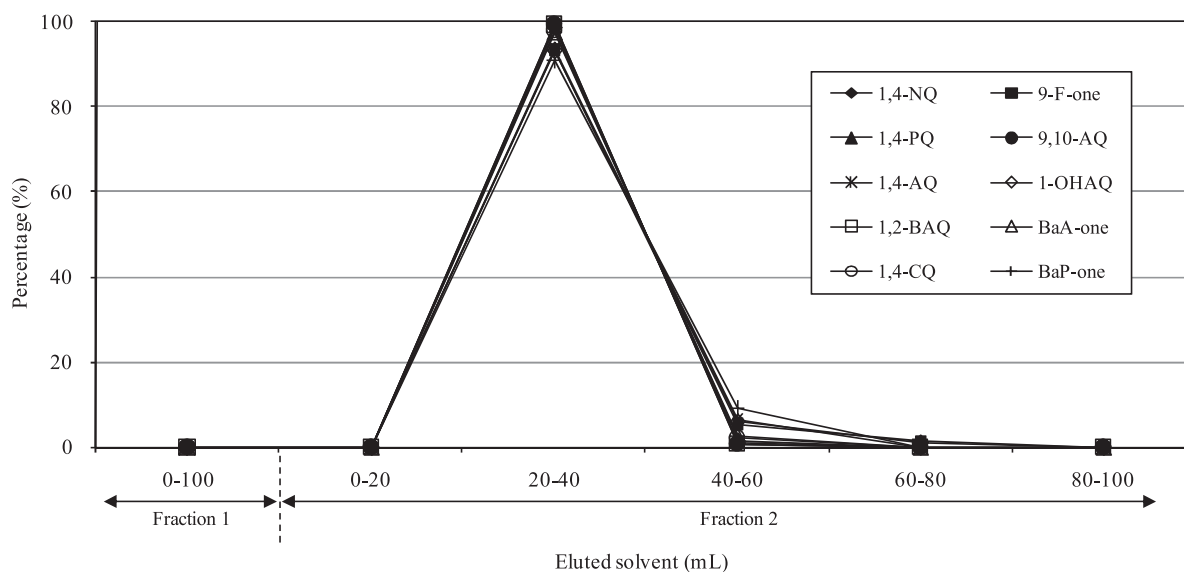


Fig. 4 Elution patterns of Oxy-PAH compounds through 5 g of silica (5 % deactivated by distilled water) by gel chromatography  
 Fraction 1 : hexane,  
 Fraction 2 : 5 % acetone/hexane

Table 3 Average recoveries<sup>a</sup> of ten Oxy-PAH compounds during extraction and clean-up procedures and those during sampling, extraction and clean-up procedures

Oxy-PAHs	During extraction and clean-up <sup>b</sup>	During sampling, extraction and clean-up	
		20 °C <sup>c</sup>	35 °C <sup>d</sup>
1,4-NQ	74 ± 2	79 ± 3	57 ± 2
9-F-one	108 ± 3	117 ± 4	121 ± 4
1,4-PQ	12 ± 2	-	-
9,10-AQ	102 ± 5	127 ± 3	127 ± 5
1,4-AQ	57 ± 1	50 ± 2	24 ± 4
1-OHAQ	101 ± 2	125 ± 5	200 ± 1
1,2-BAQ	93 ± 3	98 ± 5	122 ± 3
BaA-one	98 ± 1	84 ± 5	100 ± 7
1,4-CQ	29 ± 3	-	-
BaP-one	95 ± 2	82 ± 3	92 ± 4

<sup>a</sup> Average amount of each Oxy-PAH compound determined by GC-MS relative to the amount added on the QFF.

<sup>b</sup> Mean±SD (n=3).

<sup>c</sup> Mean±SD (n=5).

<sup>d</sup> Mean±SD (n=4).

が、Oxy-PAHs について捕集時の気温とマトリックス効果の関係を研究した事例はほとんどなく、今後、詳細な検討が必要であろう。これらの4化合物のうち1-OHAQについては、35℃での回収率は20℃の場合と比較して75%も上昇しており、マトリックス効果が他の物質と比較して際立っていた。以上より、1,4-NQ, 9-F-one, 9,10-AQ, 1-OHAQ, 1,2-BAQ, BaA-one および BaP-one の6化合物については、捕集時の気温に関わらず、検討した分析手法にて十分に回収できるものと判断した。

### 3.5 測定方法の検出下限 (MDL) 及び大気中 Oxy-PAH 化合物の測定

1,4-NQ, 9-F-one, 9,10-AQ, 1-OHAQ, 1,2-BAQ, BaA-one および BaP-one の6化合物について、検討した測定方法(ソックスレー抽出, シリカゲルによるクリーンアップおよび GC-MS による分析)における検出下限値を算出した (Table 4)。算出方法はIDLと同様、(1)式に従った。検討した6化合物のMDL値は0.61-1.07 ng/m<sup>3</sup>(相対標準偏差: 2.3-8.9%)であった。

検討した分析手法を用いて、大阪市内の都心部における大気中1,4-NQ, 9-F-one, 9,10-AQ, 1-OHAQ, 1,2-BAQ, BaA-one および BaP-one の測定を実施した (Table 4)。検出されたOxy-PAH化合物は、1,4-NQ, 9-F-one および9,10-AQの3化合物であり、他は検出下限値未満であった。以上の結果から、検討した分析手法により1.0 ng/m<sup>3</sup>程度の大気中Oxy-PAHsを測定することが可能であることがわかった。

最後に、大阪市内の測定結果を文献値 (Table 4) と比較すると、大阪市内における1,4-NQ および9-F-oneの濃度はサンティアゴ(チリ)<sup>29)</sup>やミュンヘン(ドイツ)<sup>39)</sup>の値を上回っていたが、9,10-AQについてはサンティアゴが最も高濃度であり、大阪市内の値はミュンヘンと同程度であった。一方、1,2-BAQについては、サンティアゴとミュンヘンで検出されたが、大阪市内では検出されなかった。本研究では、アーティファクト低減のため低流速で大気試料を捕集したことから、本法のMDL値はHVエアースンプラー・GC-MS法<sup>29)</sup>の値を上回っており、このことが1,2-BAQ等が検出されなかったことの一因であると考えられる。大気中Oxy-PAHsの挙動を詳細に把握するためには、より高感度な機器を使用する等、さらに感度を上げる必要があると思われる。

近年、Kishidaらは、主にダイオキシン類分析用<sup>34, 39-41)</sup>として使用されている高分解能MSを用いて、ミニポンプで捕集したカトマンズ<sup>4)</sup>、ハノイ<sup>6, 7)</sup> および大阪府域<sup>12, 43)</sup>における大気中PAHsを定

量し、各地域における汚染状況を調査した。また、Nakaoら<sup>40)</sup>はニトロ化PAHsを誘導体化後、高分解能MSで定量する方法を開発した。このように、高分解能MSの使用が感度向上の最善の方策と考えられる。現在、研究所では高分解能MSを用いた大気中Oxy-PAHsの詳細調査が実施されているところである<sup>45)</sup>。

## 謝 辞

本研究の一部は、化学物質分析法開発調査として、環境省の委託を受けて実施したものである。

## 要 約

本研究では、GC-MSを用いた大気中に存在する粒子状および気体状Oxy-PAHsの分析手法の検討を行った。大気中Oxy-PAHsは、ミニポンプ又はLVエアースンプラーを用いて流速5.0 L/minで24時間、大気をQFFとPUFに通気して捕集した。その後、QFFおよびPUFは併せてジクロロメタンでソックスレー抽出を行い、シリカゲルによるクリーンアップの後、GC-MSにて定量した。

検討したすべてのOxy-PAH化合物について、0.02-1.0 µg/mLの間で直線関係が認められた ( $r^2$ : 0.960-0.999)。しかし、12化合物のうちサンプリング操作・ソックスレー抽出・前処理の全工程を通じて十分に回収されたのは6化合物(1,4-NQ, 9-F-one, 9,10-AQ, 1-OHAQ, 1,2-BAQ, BaA-one及びBaP-one)であった。この6化合物について、MDL値を算出し、大阪市内において環境大気の調査を実施した結果、本法によりng/m<sup>3</sup>程度のOxy-PAHsの測定が可能であることがわかった。

## 文 献

- 1) 角 大吾, 熊谷嘉人: シグナル伝達経路に影響を及ぼす新奇大気汚染物質1,2-ナフトキノンのケミカルバイオロジー, *Yakugaku Zasshi*, **127**, 1949-1956 (2007)
- 2) 環境省: 報道発表資料「微小粒子状物質に係る環境基準について(告示)」, 2009年9月
- 3) Waller, R.E.: The benzo(a)pyrene content of town air. *Br. J. Cancer*, **6**, 8-21 (1952)
- 4) Kishida, M., Mio, C., Imamura, K., Kondo, A., Kaga, A., Shrestha, M.L., Takenaka, N., Maeda, Y., Sapkota, B., Fujimori, K., Shibutani, Y. and Bandow, H.: Temporal variation of atmospheric

Table 4 Method detection limits (MDLs) of Oxy-PAHs and their atmospheric concentrations at an urban location of Osaka, Japan

Oxy-PAHs	MDL (ng/m <sup>3</sup> )	RSD (%)	Atmospheric concentration (ng/m <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>		
			This study <sup>b</sup>	Santiago <sup>c</sup>	Munich <sup>d</sup>
1,4-NQ	0.76	5.0	1.6	0.27	N.M.
9-F-one	0.69	2.3	3.2	0.62	0.35
9,10-AQ	0.61	3.2	0.72	1.58	0.96
1,2-BAQ	0.86	6.0	N.D.	1.37	0.41
BaA-one	1.07	8.0	N.D.	N.M.	N.M.
BaP-one	1.05	8.9	N.D.	N.M.	N.M.

<sup>a</sup>N.D.: Not detected. N.M.: Not measured.

<sup>b</sup>Sampled on 12-13 February, 2007.

<sup>c</sup>See a reference no.29.

<sup>d</sup>See a reference no.37.

- polyaromatic hydrocarbon concentrations in PM10 from Kathmandu Valley and their gas-particle concentrations in winter. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **89**, 67–82 (2009)
- 5) Kishida, M., Mio, C., Fujimori, K., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y., Lan, T.T.N., Shibutani, Y. and Bandow, H.: Seasonal change in the atmospheric concentration of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **83**, 747–751 (2009)
  - 6) Kishida, M., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y. and Viet, P. H.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in air samples of Hanoi. In proceeding of environmental science and technology for sustainable development of Asia, the 6<sup>th</sup> General Seminar of the Core University Program, Oct. 2–3, Kumamoto, Japan, pp30–35 (2006)
  - 7) Kishida, M., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y., Viet, P.H. and Bandow, H.: Concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter and the gaseous phase at roadside sites in Hanoi, Vietnam. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **81**, 174–179 (2008)
  - 8) Yamasaki, H., Kuwata, K. and Miyamoto, H.: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189–194 (1982)
  - 9) Kishida, M., Mio, C., Fujimori, K., Imamura, Shibutani, Y. and Bandow, H.: Temporal change in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter from an urban location of Osaka, Japan: estimation of causes of a significant increase in their concentrations in the winter season. *J. Environ. Chem.*, **19**, 543–553 (2009)
  - 10) Hien, T. T., Nam, P. P., Sadanaga, Y., Kameda, T., Takenaka, N. and Bandow, H.: Comparison of particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the air at Ho Chi Minh City, Vietnam and in Osaka, Japan. *Sci. Total Environ.*, **382**, 70–81 (2007)
  - 11) Wada, M., Kido, H., Kishikawa, N., Tou, T., Tanaka, Kuroda, J., Shironita, M., Matsui, M., Kuroda, N. and Nakashima, K.: Assessment of air pollution in Nagasaki City: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and some metals. *Environ. Pollut.*, **115**, 139–147 (2001)
  - 12) 小田淳子, 西川雅高, Huang, Y., Quan, H.: 中国3都市における大気中の多環芳香族炭化水素類の汚染特性. *環境化学*, **13**, 653–671 (2003)
  - 13) Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G. and Oyola, P.: Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*, **33**, 4977–4986 (1999)
  - 14) Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A. and Marino, F.: Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmos. Environ.*, **35**, 1843–1851 (2001)
  - 15) Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chang, C.-N. and Ho T.-T.: A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait. *Chemosphere*, **64**, 1233–1242 (2006)
  - 16) Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M. and Zou, S.C.: Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, **37**, 5307–5317 (2003)
  - 17) Tsapakis, M. and Stephanou, E.G.: Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environ. Pollut.*, **133**, 147–156 (2005)
  - 18) Cotham, W.E. and Bidleman, T.F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2782–2789 (1995)
  - 19) Kameda, T., Inazu, K., Bandow, H., Sanukida, S. and Maeda, Y.: Diurnal change of direct-acting mutagenicity of soluble organic fraction of airborne particles collected at Southern Osaka: Correlation between the mutagenicity, particle-associated nitroarenes and gaseous emission. *Atmos. Environ.*, **38**, 1903–1902 (2004)
  - 20) Kameda, T., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Takenaka, N. and Bandow, H.: Determination of atmospheric nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and their precursors at heavy traffic roadside and at a residential area in Osaka, Japan. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **24**, 657–666 (2004)
  - 21) Kameda, T., Sanukida, S., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Maeda, Y., Takenaka, N. and Bandow, H.: Association of the mutagenicity of airborne particles with the direct emission from combustion process investigated in Osaka, Japan. *Atmos. Environ.*, **38**, 6937–6945 (2004)
  - 22) Kameda, T., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Takenaka, N. and Bandow, H.: Isomer distribution of nitrotriphenylenes in airborne particles, diesel exhaust particles, and the products of gas phase radical-initiated nitration of triphenylene. *Atmos. Environ.*, **40**, 7751 (2006)
  - 23) Kameda, T., Goto, T., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K.: Determination of airborne particle-associated benz[a]anthracene-9,10-quinone using high-performance liquid chromatography with pre-column reduction and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1057**, 6758–6761 (2009)
  - 24) Kameda, T., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Nakashima, K. and Kuroda, N.: Concentration and trend of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates collected in Nagasaki city, Japan. *Chemosphere*, **64**, 834–838 (2006)
  - 25) Kishikawa, N., Wada, M., Ohta, Y., Nakashima, K. and Kuroda, N.: Highly sensitive and selective determination of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates using high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1057**, 83–88 (2004)
  - 26) Ahmed, S., Kishikawa, N., Ohya, K., Maki, T., Kurosaki, H., Nakashima, K. and Kuroda, N.: An ultrasensitive and highly selective determination method for quinones by high-performance liquid chromatography with photochemically initiated luminol chemiluminescence. *J. Chromatogr. A*, **1133**, 76–82 (2006)
  - 27) Lintelmann, J., Fischer, K. and Matuschek, G.: Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1113**, 241–247 (2006)
  - 28) Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A. and Shibamoto, T.: Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a



- roadway tunnel. *Atmos. Environ.*, **35**, 4819-4827 (2001)
- 29) Sienna, M. del R.: Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmos. Environ.*, **40**, 2374-2384 (2006)
- 30) 財団法人化学評価研究機構：即存化学物質安全性（ハザード）評価シート
- 31) Kameda, T., Akiyama, A., Toriba, A., Tang, N. and Hayakawa, K.: Determination of particulate-associated hydroxynitropyrenes with correction for chemical degradation on a quartz fiber filter during high volume air sampler. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, accepted.
- 32) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質分析法マニュアル（1987）
- 33) 大阪府環境農林水産部：エコギャラリー  
< <http://www.epcc.pref.osaka.jp/> >
- 34) 西村貴司, 多々野秀二, 鎌田暁義, 服部幸和, 牧 定雄：大気環境中のダイオキシン類の挙動, *環境化学*, **8**, 759-767 (1998)
- 35) 上堀美知子, 今村 清, 服部幸和, 坂東 博：大阪市内大気環境におけるアクロレイン等アルデヒド類の挙動, *環境化学*, **18**, 197-204 (2008)
- 36) Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai, H., Ohzeki, T., Shimizu, K. and Kitayama, Y.: Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan. *Chemosphere*, **52**, 683-694 (2003)
- 37) 奥村為男：キャピラリー・GC/MSによる水中の農薬及びその酸化生成物の定量－標準液のPEG共注入法－, *環境化学*, **5**, 575-583 (1995)
- 38) Schnelle-Kreis, J., Gebefigi, I., Weizi, G., Jaensch, T. and Kettrup, A.: Occurance of particulate-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos. Environ.*, **35**, S71-S81 (2001)
- 39) Kishida, M., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y., Viet, P.H., Kondo, A. and Bandow, H.: Characteristics of the abundance of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment samples from selected Asian regions in Can Gio, Southern Vietnam and Osaka, Japan. *Chemosphere*, **78**, 127-133 (2010)
- 40) Kishida, M., Maekawa, T. and Bandow, H.: Effect of extraction temperature on pressurized liquid extraction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls from a sediment sample using polar and non-polar solvents. *Anal. Chim. Acta*, **659**, 186-193 (2010)
- 41) Kakimoto, H., Oka, H., Miyata, Y., Yonezawa, Y., Niikawa, A., Kyudo, H., Tang, N., Toriba, A., Kizu, Y. and Hayakawa, K.: Homologue and isomer distribution of dioxins observed in water samples collected from Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan. *Water Res.*, **40**, 1929-1940 (2006)
- 42) 岸田真男, 西川文字, 今村 清, 服部幸和, 藤森啓一：大気中における粒子状及び気体状多環式芳香族炭化水素類に関する研究 (Part1) -大阪における調査-, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 544-545 (2006)
- 43) Kishida, M., Okamoto, T., Fujimori, K., Imamura, K., Nishimura, Y., Shibusaki, Y. and Bandow, H.: Evaluation of a compact sampler assembled for the simultaneous collection of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in size-fractionated particulate matter and the gaseous phase. *J. Health. Sci.*, **56**, 1-10 (2010)
- 44) Nakao, T., Aozasa, O., Ohta, S. and Miyata, H.: Analytical method for determination of dinitropyrenes using gas chromatography-high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1157**, 352-357 (2007)
- 45) 大阪府環境農林水産総合研究所：平成20年度試験研究課題評価結果（事前・中間・事後・追跡評価）  
< <http://www.epcc.pref.osaka.jp/real/hyouka/h20kadaihyouka.pdf> >