

# 迅速スクリーニング手法の降下ばいじん中化学物質定量への応用

新川電機(株) ○ 東房健一, 河口まゆ美, 中 聡子  
西川計測(株) 山上仰, 小川義謙, 中島晋也  
横河アナリティカルシステムズ(株) 佐久井徳広, 瀧川義澄  
北九州市立大学 陣矢大助, 門上希和夫

## 1. はじめに

近年、多くの化学物質や農薬の分析を行う必要性が増加している。これらの分析には多くの時間と労力を要し、物質数が多くなるほど困難となる。演者らは多成分の化学物質を網羅的に短時間で測定することができるGC/MSスクリーニング分析ソフトウェアを用いて、これらの環境試料分析への適応を検討・評価してきた<sup>1)2)</sup>。

本報告は、降下ばいじん中の化学物質の分析にこのスクリーニングソフトを用いた結果、十分適用できることが確認できたので報告する。

## 2. 実験方法

福岡市内の弊社屋上に、デポジット採取器（開口部：180mm）を設置し、平成17年10月から1ヶ月毎に降下ばいじんを採取した。採取した降下ばいじん試料は、ろ過操作を行った後、粒子態と溶存態に分けそれぞれ抽出操作を行った。

それぞれの抽出液を濃縮・定容したものをスクリーニングソフト付のGC/MS(SCAN)で定性・定量した。このソフトには約600種類の化学物質のリテンションタイム、マススペクトル及び検量線がデータベースとして登録されている。定性・定量にあたっては、標準品を使用せず、検量線も作成せずに、このデータベース情報を用いて、データベース上に登録されている約600種類の化合物の有無とその濃度を算出した。また、本手法で検出された化学物質の一部について、標準品・検量線法を用いたGC/MS(SIM)法により定量し、得られた結果を比較した。



Fig. 1 試料の採取

### 2.1 使用装置及び試薬

#### ① 迅速スクリーニング分析

- (1) GC/MS装置：Agilent5973i：横河アナリティカルシステムズ（株）
- (2) GC/MSスクリーニング分析ソフト：NAGINATA：西川計測（株）
- (3) 装置診断用チェックサンプル：NAGINATA用クライテリアサンプル：林純薬工業（株）
- (4) 測定用内部標準物質：NAGINATA用内部標準物質：林純薬工業（株）

#### ② GC/MS(SIM)法分析

- (1) GC/MS装置：Agilent5975：横河アナリティカルシステムズ（株）
- (2) PAHs 標準溶液：EPA610 多環（核）芳香族炭化水素 Mix SUPELCO

## 2.2 ソフトウェアの概要

本検討で使用した GC/MS スクリーニング分析ソフトの概要を Fig. 2 に示す。本ソフトウェアは、使用する装置のチューニング(精密)、保持時間を一定とするリテンションタイムロッキング(RTL)や装置診断を行うクライテリアチェックサンプル測定による装置診断を行うことにより、使用する装置のシステムの最適化 (SetupCaptain で支援) を行うことが可能であるものである。また、このソフトウェア中には、システムを最適化した後に測定した約 600 種類の化合物の検量線 (内部標準法) が、保持時間及びマススペクトルと共にトリプルデータベースとして登録されている。

実試料の測定は、抽出等の前処理を行った試料に内部標準物質を添加し、データベースが作成された時と同様に、装置診断を含めた装置の最適化を行った装置で測定ことから、従来のような標準試料の調製や検量線の作成が不要となり、迅速かつ簡単に定性及び定量が行える。

試料の解析時には、登録されているデータベースを用いて、QuantScreener 支援により、保持時間及びマススペクトルからの検出を行い、検出物質については内部標準との強度比から定量 (相対定量) を行うものである。

測定に使用した GC/MS の測定条件は Table 1 に示すとおりである。

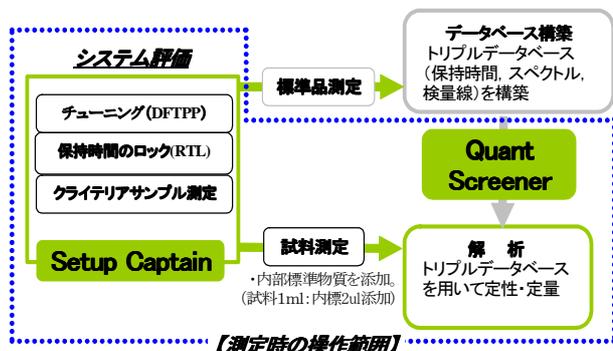


Fig. 2 ソフトウェアの概要

Table 1 GC/MS の測定条件

◆GC: 6890(Agilent)
カラム: HP-5MS 30m × 0.25mm × 0.25um
オープン温度: 70°C(2分) ~ 20°C/分 ~ 150°C(0分) ~ 3°C/分 ~ 200°C(0分) ~ 8°C/分 ~ 280°C(10分) ~ 10°C/分 ~ 300°C
注入口温度: 250°C    インターフェース温度: 280°C
キャリアーガス: ヘリウム
カラムヘッド圧: クロロピリホスメチルの保持時間を16.593分に設定
注入法: スプリットレス (バージオフ時間 2分)
◆MS: 5973(Agilent)
イオン化: EI    イオン源温度: 230°C    四重極温度: 150°C
DFTPPターゲットチューニング (EPAメソッド625準拠)
SCAN範囲: 35 ~ 550amu    SCAN速度: 2.86 SCAN/秒

## 2.3 試料の前処理及び測定

採取した降下ばいじん試料は、孔径 0.45 μm のガラス繊維ろ紙でろ過を行った後、ろ紙部はジクロロメタンを用いて 16 時間ソックスレー抽出を行い、ろ液部は 2 回のジクロロメタン液液抽出を行った。それぞれの抽出液を濃縮・定容したものをスクリーニングソフト付の GC/MS(SCAN) で定性・定量した。(fig.3)

このソフトには約 600 種類の化学物質のリテンションタイム、マススペクトル及び検量線がデータベースとして登録されている。定性・定量にあたっては、標準品を使用せず、検量線も作成せずに、このデータベース情報を用いて、データベース上に登録されている約 600 種類の化合物の有無とその濃度を算出した。

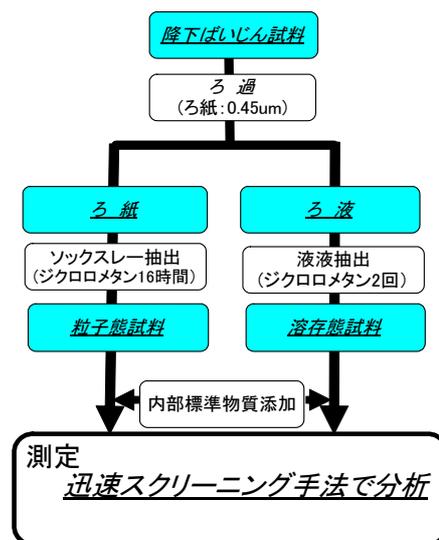
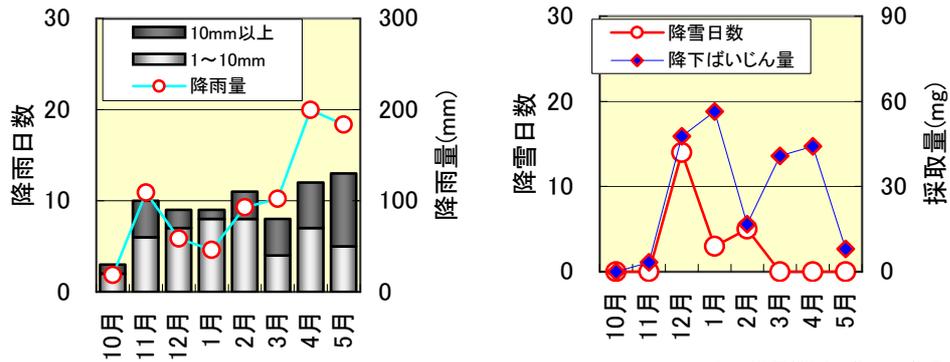


Fig. 3 試料前処理フロー

### 3. 結果と考察

#### 3.1 採取期間の気象状況及び採取量

降下ばいじんを採取した平成17年10月から平成18年5月までの降雨日数、降雨量、降雪日数の気象状況と採取された降下ばいじん量を Fig. 2 に示した。調査期間中の3月までの降雨量は少なく、特に、10月、12月及び1月が特に少なく、4、5月にかなり多いことが判る。降雨状況と降下ばいじん採取量との間には明確な関係は認められないものの、採取された降下ばいじん量は12月、1月と3月、4月に2つのピークが存在し、前者は暖房等の化石燃料使用に起因し、後者は黄砂に由来するものと考えられる。



出典：福岡管区気象台気象月報より

Fig. 2 試料採取期間の気象状況と採取量

#### 3.2 化学物質の測定結果

福岡市内のビル屋上（3階建て）において、月に1回の頻度で採取した降下ばいじんを迅速スクリーニングソフト付GC/MSで測定した結果、検出物質としては、n-アルカン類や多環芳香族炭化水素（PAHs）が認められ、その他の化学物質として、アルキルフェノール類や2-ジニトロフェノールなどが検出された。これらの物質の検出濃度を形態別・月別にFig.2~4に示したが、n-アルカン類はトリデカン(C13)からトリトリアコンタン(C33)が検出され、溶存態に比べて粒子態の検出濃度が高く、その粒子態濃度は10月から3月に上昇し、その後、減少の傾向が認められた。また、PAHs類はフェナントレンなど9種が検出され、形態別では、n-アルカン類と同様に、溶存態に比べ、粒子態の検出濃度が高く、暖房期の検出が顕著であり、特に、12月の検出濃度が最も高い。この原因として、暖房期の化石燃料使用により大気中のPAHs量が増加し、降雨による粒子降下に加え、12月は降雪（降雪日数：14回 fig. 2）による微細粒子の降下が増加したことによるものと考えられる。

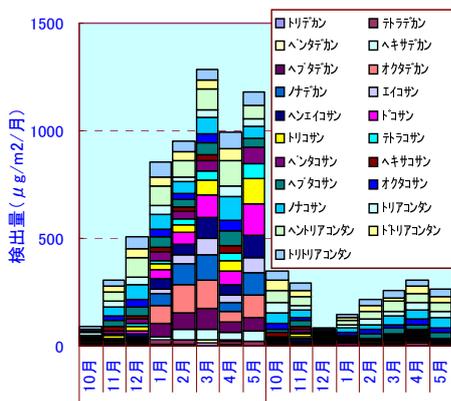


Fig. 3 n-アルカン類の検出結果

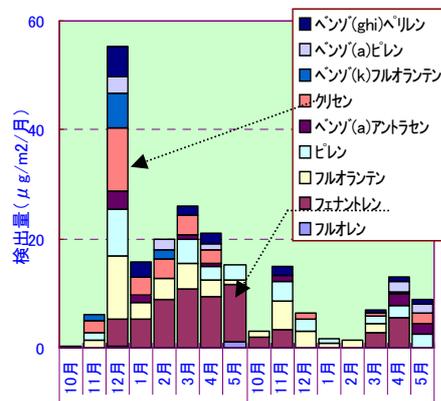


Fig. 4 PAHsの検出結果

その他の検出物質としては、Fig. 5 に示すようにアルキルフェノールやニトロフェノールなど7種類が検出された。形態別では、粒子態に比べ、溶存態の検出濃度が高い。このうち、4-tert-オクチルフェノールは11月から5月に上昇傾向を示し、特に、2月からの上昇が顕著であった。

なお、3月、4月の降下ばいじん試料には黄砂が含まれるが、n-アルカン類、PAHs類、その他の化学物質とも、その影響と思われる特異的な物質の現象は認められなかった。

以上のように、試料中に予期しない物質が存在しても、このスクリーニングソフトを用いればデータベースに登録されている物質の網羅的な定性・定量が可能であることが確認された。

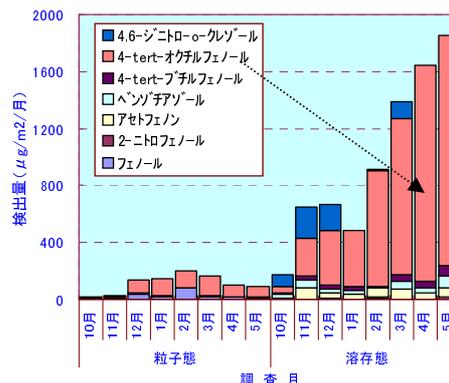
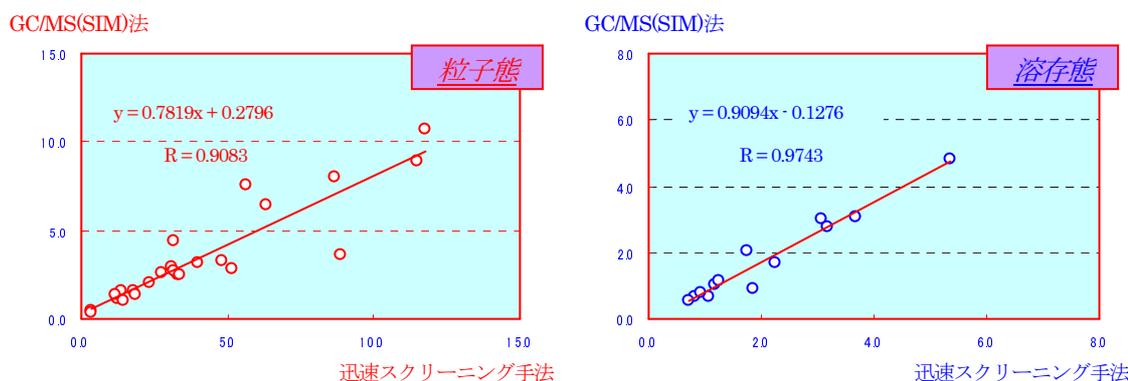


Fig. 5 その他の化学物質検出結果

### 3.3 迅速スクリーニング手法とGC/MS (SIM)法との比較

迅速スクリーニング手法により検出されたPAHs類について、標準品を用いてGC/MS (SIM)法により定量し、その比較を行った結果をFig. 6に示したが、粒子態と溶存態ともGC/MS (SIM)法に比べ迅速スクリーニング法は約1割から2割高い傾向を示し、粒子態及び溶存態とも良好な相関 (0.908, 0.974) を有していた。これらのことから、本迅速スクリーニング手法が降下ばいじん主成分であるPAHsの分析にも十分に適応可能であることが確認された。



(平成17年10月～平成18年2月の試料より)

Fig. 6 迅速スクリーニング手法とGC/MS (SIM)法との比較

## 4. まとめ

迅速スクリーニングソフトを用いて、大気降下ばいじん中の化学物質の定性・定量を行った結果、化石燃料の使用を要因とするフェナントレン等のPAHs類やn-アルカン類やアルキルフェノール類が検出され、冬季の降雪時には、一時的に高い濃度のPAHs類が検出された。また、検出されたPAHs類について標準品を用いたGC/MS (SIM)法との比較を行った結果、本迅速スクリーニングソフトとの相関も高く良好な再現性を有していた。これらのことから、このソフトウェアを用いることにより、標準品を必要とせず、測定する物質を限定せずにPAHs類を含めた化学物質を網羅的に定性・定量することが可能となり、測定項目を限定することが困難な試料や迅速性が要求される調査などのスクリーニングとして十分に活用できるものと考えられた。

【参考文献】 1) 東房ら：第13回日環協・環境セミナー全国大会要旨集、63-66(2005)

2) 門上ら：Development of A Novel GC/MS Database for Rapid Comprehensive Analysis, 日中環境化学連合シンポジウム, 2004.