

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—GC/MSを用いた水質中多環芳香族炭化水素 (PAH) の多成分分析法の検討—

吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘 (水質科)

【調査研究】

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—GC/MSを用いた水質中多環芳香族炭化水素 (PAH) の多成分分析法の検討—

Study for Simultaneous Analysis Method of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in Water by GC/MS

吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘 (水質科)

Toshiyuki Yoshioka, Hiroichi Fujiwara, Shinichi Yamabe, Toyohiro Urayama

要 旨

フルオランテンを含む多環芳香族炭化水素 (PAH) の水質分析法を検討した。前処理方法は、ヘキサン抽出を行い、シリカゲルカートリッジカラムで精製し、GC/MS-SIM測定を行った。検討の結果、検出下限値は0.069ng/Lとなり、従来の分析方法に比べて100倍以上の高感度分析方法が確立できた。保存水質試料を分析したところ、ほとんどの試料からフルオランテンを検出した。

[キーワード：フルオランテン, PAH, GC/MS, 多成分分析]

[Key words : Fluoranthene, PAH, GC/MS, Simultaneous analysis]

1 はじめに

当センターは、最新の化学物質情報の入手や分析技術の習得等を目的に、毎年、環境省が実施する化学物質環境実態調査に参画し、化学物質の新規分析法を開発し、環境中の濃度の把握に努めている。今回、平成22年度化学物質環境実態調査でフルオランテンの水質分析法について検討した。

フルオランテンはPAHのひとつで、有機物質の不完全燃焼により生成する。主な発生源は、化石燃料や排ガス等があり、水環境保全に向けた取り組みのための要調査項目に選定されている。環境省が実施した平成15年度調査では、38調査地点すべてで不検出(検出下限値13ng/L)であった¹⁾。

既存の分析法として、要調査項目等調査マニュアル^{2,3,4)}等にPAHの分析法があり、フルオランテンの目標検出下限値は10ng/Lである。しかし、今回の目標検出下限値は0.6ng/Lであり、さらなる高感度化が求められた。既存の分析法を参考にヘキサン抽出後にシリカゲルカートリッジで精製し、GC/MS-SIM測定する分析法を検討し、既存分析法に比べて100倍以上の高感度分析方法が確立できたので報告する。

2 実験方法

2.1 分析フロー及び前処理工程における検討

今回検討した分析フローを図1に示す。

前処理工程では、抽出方法とカラムクリーンアップについて検討を行った。抽出方法はヘキサンによる液々抽出とディスク型固相抽出を比較した。カラムクリーンアップは、シリカゲルカートリッジカラムとフロリジルカートリッジカラムについて標準物質の溶出パターンを確認した。

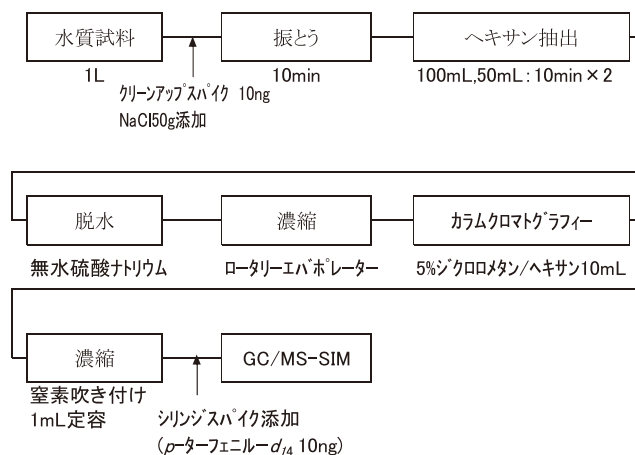


図1 分析フロー

2.2 GC/MSの測定条件

今回検討したGC/MSの測定条件を表1に、モニターイオンを表2に示す。測定対象物質は、2環のナフタレンから6環のコロネンまでの29物質とした。d体がある物質はクリーンアップスパイクを内標準とし、d体がない物質は保持時間が近いクリーンアップスパイクを内標準として定量した。シリンジスパイク(p-terphenyl-d14)は、クリーンアップスパイクの回収率の計算に用いた。

2.3 分解性スクリーニング試験及び保存性試験

化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)²⁾

表1 GC/MSの測定条件

[GC/MS条件]	
GC/MS	: GC: Agilent7890, MS: JMS-Amsun
使用カラム	: DB-17MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (J&W)
カラム温度	: 50°C (2 min) - 20°C /min - 120°C (0 min) - 7°C /min - 320°C (17min)
注入口温度	: 280°C
注入方法	: スプリットレス(パージ開始時間1.5min)
注入量	: 1 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1 mL/min(定流量)
インターフェース温度	: 240°C
イオン源温度	: 210°C
イオン化電圧	: 70eV
検出モード	: SIM

表2 モニターイオン

対象物質	定量イオン(Q)	参照イオン(I)	クリーンアップスパイク 又はシリンジスパイク	定量イオン(Q)
Naphthalene	128	127	Naphthalene-d8	136
2-methylnaphthalene	142	141		
1-methylnaphthalene	142	141		
Acenaphthylene	152	153		
Acenaphthene	154	153	Acenaphthene-d10	164
Fluorene	166	165		
Phenanthrene	178	176	Phenanthrene-d10	188
Anthracene	178	176		
Fluoranthene	202	200	Fluoranthene-d10	212
Pyrene	202	200		
o-terphenyl	230	229		
m-terphenyl	230	229		
p-terphenyl	230	229	p-terphenyl-d14	244
Benzo(a)anthracene	228	226	Benzo(a)anthracene-d12	240
Chrysene+Triphenylene	228	226	Crysene-d12	240
Benzo(b)fluorene	252	253		
Benzo(k)fluorene	252	253	Benzo(k)fluoranthene-d12	264
Benzo(e)pyrene	252	253	Benzo(e)pyrene-d12	264
Benzo(a)pyrene	252	253		
Perylene	252	253		
indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	278	indeno(1,2,3-cd)pyrene-d12	288
Dibenzo(a,h)anthracene	278	276		
Dibenzo(a,c)anthracene	278	276		
Benzo(b)crysene	278	276		
Picene	278	276		
Benzo(g,h,i)perylene	276	278	Benzo(g,h,i)perylene-d12	288
Dibenzo(a,e)pyrene	302	300		
Coronene	300	302	Coronene-d12	312

に基づき、分解性スクリーニング試験を実施した。試験液は精製水を用いてpH5とpH7、pH9のものを作成し、対象物質の濃度が0.1μg/Lになるように添加し、1時間後及び7日後(明所及び暗所に保存)にヘキサン抽出を行い、GC/MSで測定した。

保存性試験は、河川水に対象物質の濃度が10ng/Lになるように添加し、添加直後及び7日後及び14日後、1ヶ月(冷暗所に保存)にヘキサン抽出を行い、GC/MSで測定した。

2.4 装置検出下限値及び分析法の検出下限値と定量下限値

装置検出下限値(IDL)及び測定方法の検出下限(MDL)と定量下限(MQL)は、化学物質環境汚染実態調査の手引き(平成20年度版)²⁾に従って実施した。IDLは、検量線に用いる最低濃度の標準液を7回繰り返し分析し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。MDLとMQLは、旭川(乙井手堰)の水質試料からフルオランテンが検出されたため、精製水で希釈した試料(河川水0.3L+精製水0.7L)を7個作成し、分析フローに従い前処理を実施した後、GC/MSで測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。

2.5 添加回収試験及び水質試料の分析

河川水は、旭川(乙井手堰)の水質試料1Lに標準物質を2ng添加し、海水は水島沖の水質試料1Lに標準物質を6ng添加し、分析フローに従い前処理を実施した後、GC/MSで測定した。

また、公共用水域の保存水質試料(平成22年10月～12月採取)を分析し、対象物質の検出の有無を確認した。

3 検討結果及び考察

3.1 GC/MS測定条件の検討結果

対象物質のGCカラムでの分離状況を図2に示す。クリセンとトリフェニレンは保持時間が重なり、お互いにピークが分離できなかったが、その他の物質は分離することができた。また、保持時間の遅いジベンゾ(a,e)ピ

レンとコロネンはピーク幅が広く、GCカラムと昇温条件等を再検討する必要がある。

フルオランテンの検量線を図3と図4に示す。0.100 ~ 5.0ng/mLの低濃度領域、0.100 ~ 100ng/mLの高濃度領域でも相関の高い直線性のある検量線が得られた。

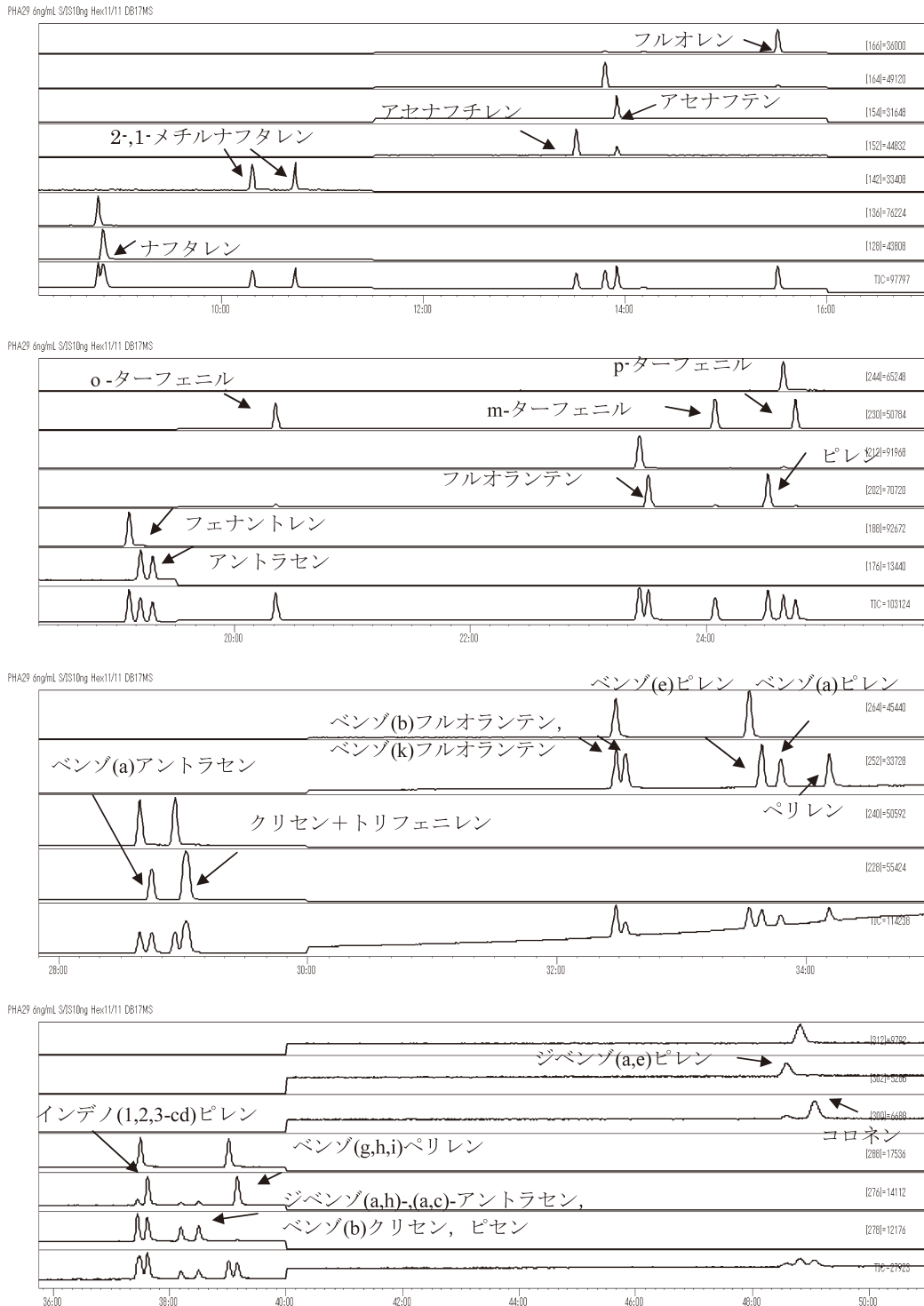


図2 標準物質のクロマトグラム

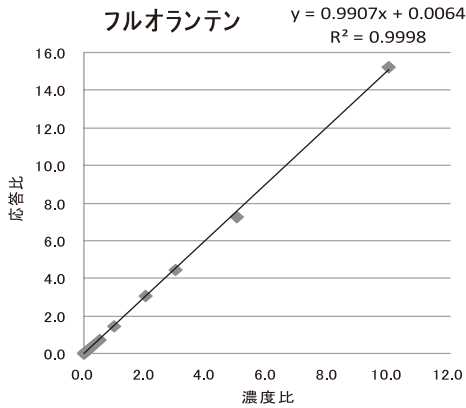


図3 検量線：フルオランテン
 サロゲート物質 10.0ng/mL
 対象物質濃度範囲 0.100 ~ 100ng/mL

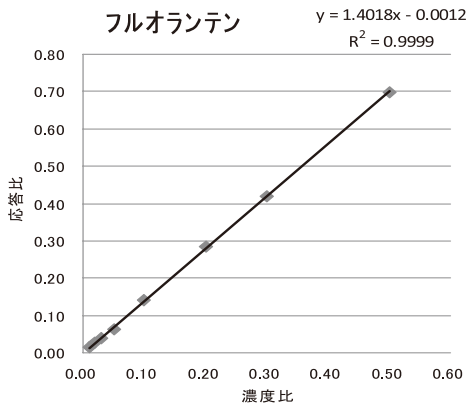


図4 検量線：フルオランテン
 サロゲート物質 10.0ng/mL
 対象物質濃度範囲 0.100 ~ 5.00ng/mL

3.2 前処理工程の検討結果

抽出法として溶媒抽出と固相ディスクを検討し、その結果を図5～図7に示す。ヘキサン抽出(精製水0.1L+10ng)では、ガラス容器のアセトン洗い込みを考慮してアセトンを0～10%添加したが、アセトン10%程度では回収率に大きな違いは見られなかった。4種類の固相ディスク(精製水0.5L+50ng, 酢酸メチル20mL溶出)の回収率は、フルオランテンではいずれの固相も回収率は80%以上であった。PAHは、環数が少なくなるほど回収率は低下した。また、環数が増加するほどガラス容器への残存率が高くなり、アセトンによるガラス容器の洗い込みが必要と考えられる。固相ディスク法は試料量を1L以上に増加させることができるメリットがあるが、今回は、操作が平易なヘキサンによる液液抽出法を採用した。

シリカゲルカートリッジカラム(1g)とフロリジル

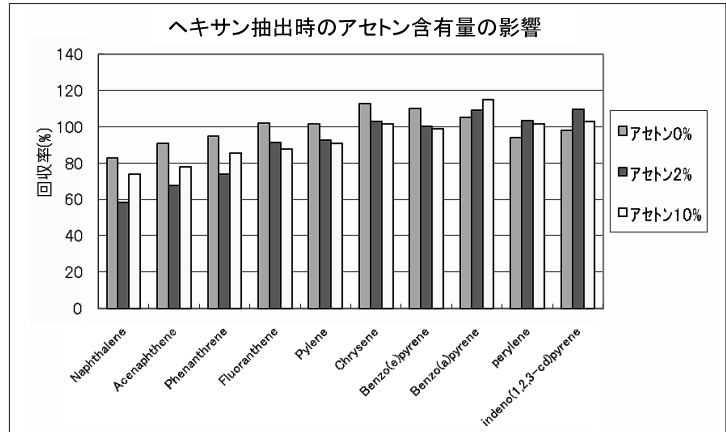


図5 溶媒抽出の検討結果

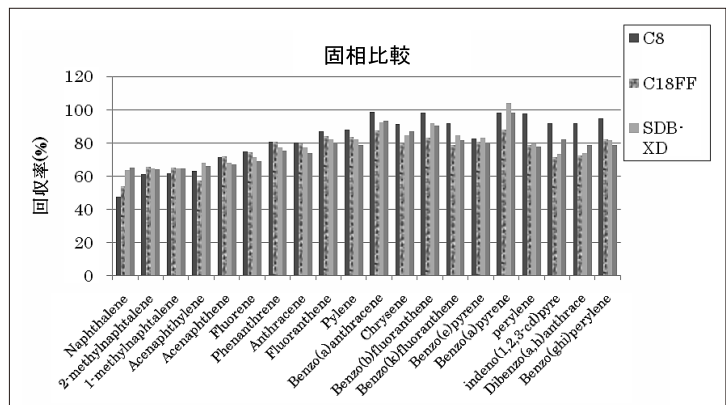


図6 固相抽出の検討結果

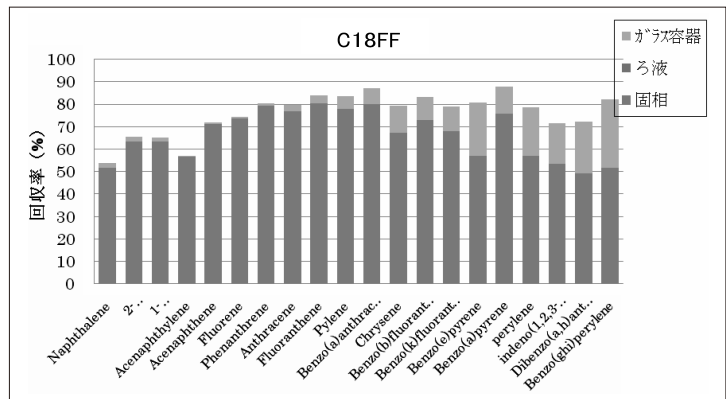


図7 固相抽出の検討結果

カートリッジカラム(1g)の溶出パターンを図8と図9に示す。ヘキサン10mLで洗浄したカートリッジカラムに標準物質10ng添加し、溶出液を順次、流したところ、シリカゲルカートリッジカラムでは5%ジクロロメタン/ヘキサン5mLでほぼ溶出した。実際の分析フローでは、5%ジクロロメタン/ヘキサン10mLで溶出することとした。一方、フロリジルカートリッジカラムでは、環数大きいものはジクロロメタン含有量が多くないと溶出しにくいことや、回収率が悪い物質があったため、採用しなかった。

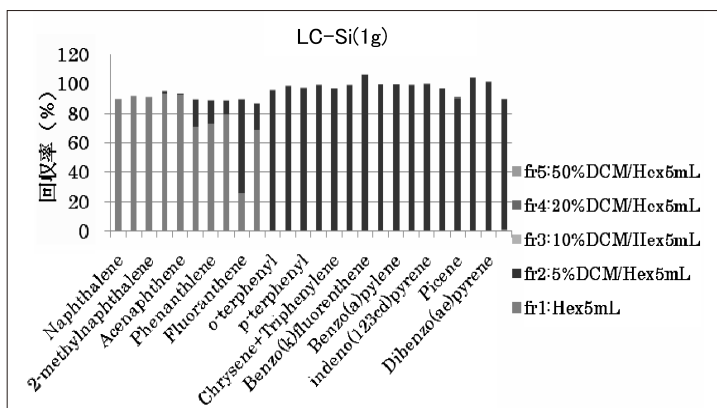


図8 シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

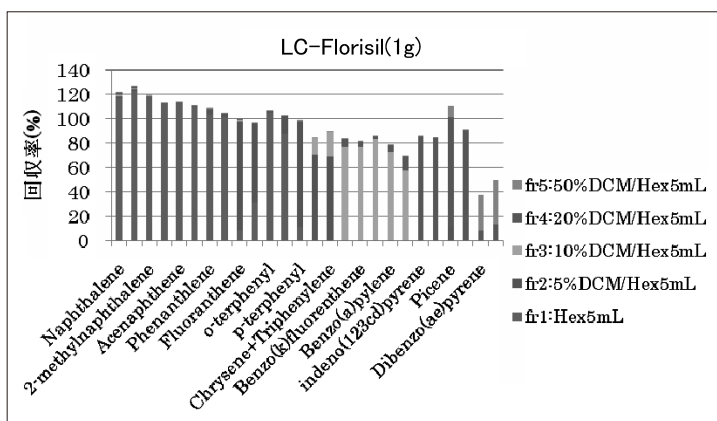


図9 フロリジルカートリッジカラムの溶出パターン

表3 分解性スクリーニング試験結果

物質名	初期濃度 (µg/L)	pH	1時間放置後の残存率(%)	7日間放置後の残存率(%)	
				暗所	明所
Naphthalene			102	65	67
Acenaphthene			93	71	56
Phenanthrene			96	74	0
Fluoranthene			97	82	82
Pylene			94	82	53
Chrysene		pH5	100	81	77
Benzo(e)pyrene			94	80	64
Benzo(a)pyrene			102	80	1
perylene			100	78	3
indeno(1,2,3-cd)pyrene			111	81	67
Naphthalene			102	69	68
Acenaphthene			92	74	61
Phenanthrene			92	79	9
Fluoranthene			94	84	83
Pylene			94	84	31
Chrysene	0.1	pH7	98	84	72
Benzo(e)pyrene			89	84	58
Benzo(a)pyrene			88	84	6
perylene			86	82	10
indeno(1,2,3-cd)pyrene			92	82	58
Naphthalene			100	69	60
Acenaphthene			92	75	60
Phenanthrene			92	81	25
Fluoranthene			94	86	83
Pylene			93	86	8
Chrysene		pH9	98	86	72
Benzo(e)pyrene			87	81	49
Benzo(a)pyrene			91	77	7
perylene			89	72	13
indeno(1,2,3-cd)pyrene			96	67	72

3.3 分解性スクリーニング試験及び保存性試験結果

分解性スクリーニング試験結果を表3に示す。明らかに光分解が認められた物質は、フェナントレン、ピレン、ベンゾ(a)ピレン、ペリレンであった。そのため、試料採取から測定に至る工程で光を遮蔽する必要があり、試料採取時には水試料は褐色ビンに採集し、前処理工程でも紫外線をカットする照明や褐色ガラスの使用が望ましいと考えられた。

保存性試験結果を表4に示す。14日後まではほとんど濃度変化は見られなかったが、1ヶ月後には、一部の物質(アセナフチレン、ベンゾ(a)ピレン、ペリレン、ベンゾ(c)クリセン等)で回収率が悪くなったことから、試料採取後、2週間以内に分析することが望ましいと考えられた。また、ナフタレンは保存期間中に回収率が200%を超過したことから、実験室内でのコンタミネーションがあると考えられた。確認実験としてミリQ水1Lを溶媒洗浄(ジクロロメタン及びヘキサン)したものと無洗浄のものを分析したところ、溶媒洗浄したミリQ水のナフタレンは0.3ng/L未満であったが、無洗浄のミリQ水のナフタレンは2.4ng/L検出され、実験室中でのナフタレン汚染が確認された。したがって、ナフタレンを分析する場合は、試料を保存することは望ましくなく、直ちに分析する必要があると考えられた。

3.4 IDL及び分析法のMDLとMQL

IDL及びMDL, MQLを表5に示す。IDLは0.044ng/L, MDLは0.069ng/L, MQLは0.18ng/Lであり、要求感度を十分満足できる分析方法を開発することができた。

3.5 添加回収試験

添加回収試験結果を表6に示す。海水の回収率は90~122%, 河川水の回収率は96~124%と良好な結果であった。無添加の海水及び河川水には、ピレンより環数の少ない物質が検出され、河川水より海水の濃度が高い傾向で

あった。

サロゲートの回収率は、64～96%であり、揮発性の高いナフタレン-d₈は回収率が低かった。

公共用水域の試料採取地点を図10、分析結果を表7に示す。試料は、平成22年10月から12月に採取した水質試料を冷蔵保存し、平成23年4月に分析を行った。フルオランテンは12試料すべてから検出され、最も高かったのは児島湖湖心で1.4ng/L、最も低かったのは布原橋（高梁川水系）で0.63ng/Lであった。従来の分析法では検出できなかった低濃度ではあるが、フルオランテンがさまざまな水域から検出され、広く環境中に存在していることが明らかとなった。その他のPAHでは、フェナントレンやピレンもすべての試料から検出された。なお、ナフタレンが0.6～3.5ng/L検出されたが、保存性試験の結果から実験室内からの汚染が考えられるため、水試料は採取後、直ちに分析する必要があると考えられた。

4 まとめ

フルオランテンを含む多環芳香族炭化水素（PAH）の水質分析法について検討し、次の結果を得た。

- 1) 水質試料1Lをヘキサン抽出し、シリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップ後、最終液量1mLとし、GC/MS法で測定する方法でMDLは0.069ng/L、MQLは0.19ng/Lであった。既存の分析法に比較して検出限界を大幅に下げることができ、環境水中のフルオランテンを検出できる分析法が確立できた。
- 2) 添加回収試験の結果、フルオランテンを含むPAH等29物質が一斉分析できた。
- 3) フルオランテンには光分解性は認められなかったが、フェナントレンやベンゾ(a)ピレン、ピレン、ペリレン等は光分解性が認められ、PAHの同時分析時には、試料採取から測定の各工程で紫外線を遮蔽する必要があった。

表4 保存性試験結果

河川水に添加	直後	7日後	14日後	1ヶ月後
Naphthalene	124%	208%	187%	143%
2-methylnaphthalene	120%	102%	108%	55%
1-methylnaphthalene	109%	98%	95%	56%
Acenaphthylene	104%	89%	76%	17%
Acenaphthene	103%	83%	94%	63%
Fluorene	112%	102%	105%	74%
Phenanthrene	100%	85%	102%	67%
Anthracene	107%	102%	94%	39%
Fluoranthene	101%	90%	90%	89%
Pylene	101%	88%	94%	82%
o-terphenyl	86%	78%	79%	58%
m-terphenyl	106%	96%	93%	86%
p-terphenyl	111%	103%	101%	90%
Benzo(a)anthracene	104%	93%	97%	41%
Chrysene+triphenylen	97%	89%	85%	81%
Benzo(b)fluoranthene	97%	95%	101%	84%
Benzo(k)fluoranthene	91%	92%	82%	78%
Benzo(e)pyrene	105%	95%	103%	91%
Benzo(a)pyrene	118%	75%	95%	10%
perylene	97%	74%	65%	2%
Dibenzo(ac)anthracen	93%	76%	96%	26%
indeno(1,2,3-cd)pyre	103%	87%	96%	63%
benzo(b)crysene	109%	81%	81%	0%
picene	112%	76%	89%	74%
Benzo(ghi)perylene	99%	94%	102%	60%

表5 IDL及びMDL, MQL

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/L)
フルオランテン	0.044	1	1	0.044

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
フルオランテン	1	1	0.069	0.18

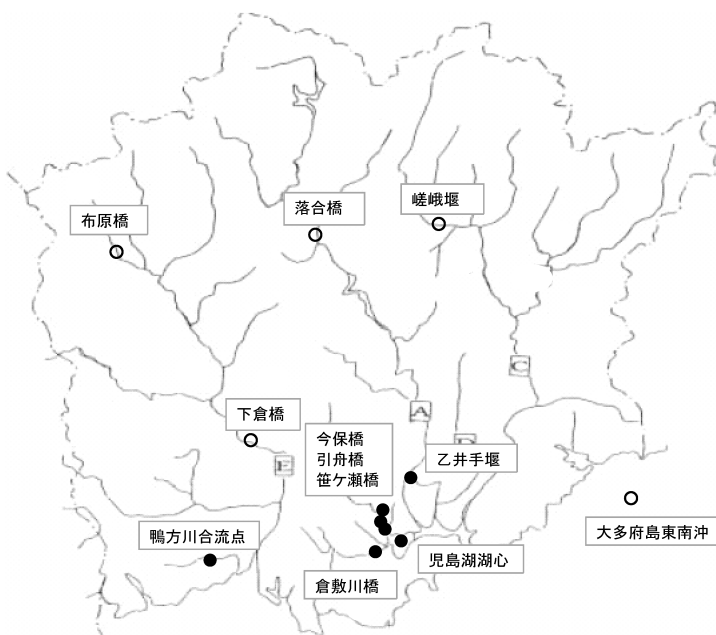


図10 試料採取地点

表6 添加回収試験結果

	海水 無添加	海水 (1L+6ng)	サロゲート 回収率	河川水 無添加	河川水 (1L+2ng)	サロゲート 回収率
Naphthalene	9.0	107%	63%	2.9	103%	64%
2-methylnaphthalene	3.9	120%		0.99	124%	
1-methylnaphthalene	4.3	121%		1.0	112%	
Acenaphthylene	1.3	105%		0.37	106%	
Acenaphthene	7.1	101%	89%	0.36	104%	81%
Fluorene	1.7	103%		0.27	98%	
Phenanthrene	3.1	100%	87%	0.76	103%	84%
Anthracene	N.D	103%		N.D	96%	
Fluoranthene	1.3	99%	90%	0.48	110%	89%
Pylene	0.78	100%		0.27	108%	
o-terphenyl	N.D	95%		N.D	101%	
m-terphenyl	N.D	100%		N.D	108%	
p-terphenyl	N.D	103%		N.D	107%	
Benzo(a)anthracene	N.D	102%	105%	N.D	105%	94%
Chrysene+						
triphenylene	N.D	90%	105%	N.D	106%	94%
Benzo(b)fluoranthene	N.D	92%		N.D	104%	
Benzo(k)fluoranthene	N.D	98%	104%	N.D	100%	95%
Benzo(e)pyrene	N.D	92%	97%	N.D	107%	93%
Benzo(a)pyrene	N.D	106%		N.D	96%	
perylene	N.D	93%		N.D	97%	
Dibenzo(ac)anthracene	N.D	90%		N.D	99%	
indeno(1,2,3-cd)pyrene	N.D	106%	109%	N.D	100%	96%
benzo(b)crysene	N.D	119%		N.D	100%	
picene	N.D	122%		N.D	102%	
Benzo(ghi)perylene	N.D	97%	103%	N.D	100%	94%
dibenzo(ae)pyrene	N.D	101%		N.D	103%	
coronene	N.D	93%	105%	N.D	116%	93%

海水：水島沖(n=6平均値)

河川水：旭川 乙井手堰(n=6平均値)

無添加(n=2平均値)

表7 公共用水域の分析結果

ng/L	高梁川水系			旭川水系			吉井川水系			笹ヶ瀬川水系			倉敷川水系	児島湖	海域
	布原橋	下倉橋	鴨方川合流点	落合橋	乙井手堰	嵯峨堰	引舟橋	今保橋	笹ヶ瀬橋	倉敷川橋	湖心	大多府島	東南沖		
Naphthalene	1.2	0.74	0.73	0.62	0.66	0.67	0.66	0.60	0.65	0.62	0.65	3.5			
2-methylnaphthalene	0.73	0.69	0.71	0.68	0.69	0.69	0.67	0.69	0.69	0.71	0.71	1.3			
2-methylnaphthalene	0.80	0.76	0.69	0.69	0.71	0.73	0.70	0.69	0.70	0.70	0.68	0.95			
Acenaphthylene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Acenaphthene	0.35	0.22	N.D	N.D	N.D	0.21	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.45			
Fluorene	0.65	0.64	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.85			
Phenanthrene	0.63	0.84	0.38	0.39	0.40	0.63	0.39	0.41	0.38	0.44	0.47	0.79			
Anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Fluoranthene	0.63	0.72	0.74	0.70	0.77	0.64	0.66	0.79	0.84	0.94	1.4	1.2			
Pylene	0.67	0.67	1.4	0.68	0.69	0.68	0.92	1.4	1.5	1.4	1.8	1.2			
o-terphenyl	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.67	N.D	N.D			
m-terphenyl	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
p-terphenyl	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Benzo(a)anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.83	N.D			
Chrysene+Triphenylene	N.D	N.D	0.60	N.D	N.D	N.D	0.58	0.63	0.67	0.69	0.82	0.68			
Benzo(b)fluoranthene	N.D	N.D	0.45	N.D	N.D	N.D	0.44	0.54	0.64	0.71	1.16	0.69			
Benzo(k)fluoranthene	N.D	N.D	0.42	N.D	N.D	N.D	0.41	0.44	0.46	0.44	0.58	0.45			
Benzo(e)pyrene	N.D	N.D	0.36	N.D	N.D	N.D	N.D	0.44	0.50	0.49	0.92	0.52			
Benzo(a)pyrene	N.D	N.D	1.2	N.D	N.D	N.D	N.D	1.2	1.2	1.2	1.4	1.3			
Perylene	N.D	N.D	0.68	N.D	N.D	N.D	N.D	0.74	0.73	0.74	0.95	0.75			
indeno(123cd)pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Dibenzo(ah)anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.4	N.D			
Dibenzo(ac)anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Benzo(b)crysene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Picene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Benzo(ghi)perylene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.6	N.D			
Dibenzo(ae)pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			
Coronene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D			

- 4) ナフタレンは保存中に実験室内での汚染が確認され、直ちに分析しなければならないことが判明した。その他のPAHは2週間程度、安定であった。
- 5) 保存水質試料を分析した結果、数種類のPAHがng/Lで検出された。

なお、本研究は環境省委託の平成22年度化学物質環境実態調査と連携して実施した。

文 献

- 1) 要調査項目の検出状況について：環境省HP

http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat06_3.pdf

- 2) 環境省環境管理局水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物)平成15年3月
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 176-227 1997
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成10年度化学物質分析法開発調査報告書(その2) 1-70 1998