

環境中の大気汚染物質に関する研究

(微小粒子PM2.5による大気汚染)

—第7報 PM2.5の多環芳香族炭化水素類の同時分析法の検討と濃度の特徴—

中桐未知代, 吉岡敏行*, 林 隆義, 野村 茂, 中桐基晴(大気科) *水質科

【調査研究】

環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子PM2.5による大気汚染)

—第7報 PM2.5の多環芳香族炭化水素類の同時分析法の検討と濃度の特徴—

Simultaneous analysis of Polynuclear aromatic hydrocarbons in PM2.5 and the feature

中桐未知代, 吉岡敏行*, 林 隆義, 野村 茂, 中桐基晴 (大気科) *水質科
Michiyo Nakagiri, Toshiyuki Yoshioka, Takayoshi Hayashi, Shigeru Nomura, Motoharu Nakagiri

要 旨

岡山県ではこれまでに微小粒子状物質 (PM2.5) について質量濃度, イオン成分分析, 炭素成分分析 (一部) を行ってきた。PM2.5の科学的知見を蓄積していくためには, その他の成分分析が必要不可欠である。その中でも今回, 発癌性が認められている Benzo [a] pyrene 等, 人体や生態への影響が大きい多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の多成分同時分析法を検討した。その結果, 最も分子量の小さい Naphthalene 以外は同時分析が可能であり, 稲わら焼きの時期に PM2.5 及び浮遊粒子状物質 (SPM) 中の PAHs が増加していることがわかった。また, PAHs と二酸化窒素濃度の間には正の相関が認められ, PAHs の分解に寄与することが知られているオキシダントや紫外線 B が高くなる夏季に PM2.5 及び SPM 中の PAHs が減少していた。

[キーワード: 粒子状物質, PM2.5, SPM, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs)]

[Key words: Particulate matter, PM2.5, SPM, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]

1. はじめに

微小粒子状物質 (以下「PM2.5」という。) は人の健康影響が懸念されている粒径 2.5 μ m 以下の微小粒子で, 平成 21 年 9 月に環境基準が定められた。環境省の示す今後のスケジュール (案)¹⁾ の中で平成 22 年度~平成 24 年度を目標に常時監視体制を構築することとなっている。岡山県ではこれまでに, 県南部の田園地帯に位置する県環境保健センター屋上及び自動車排出ガス測定局である長津大気測定局で PM2.5, 浮遊粒子状物質 (以下「SPM」という。) を測定し, 質量濃度, イオン成分, 炭素成分 (一部) について報告した^{2,3)}。

PM2.5 の科学的知見を集積するため, その他の成分についても調査する必要があるが, その中でも発癌性が認められている Benzo [a] pyrene 等の多環芳香族炭化水素類 (以下「PAHs」という。) は, 人体や生態への影響が大きいと考えられる。

そこで, 今後 PM2.5 成分分析の常時監視を進めるにあたり必要とされる PAHs の GC/MS を用いた同時分析

法の検討と, 平成 22 年度に採取した PM2.5, SPM 中のそれらの成分について調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析対象物質

環境省が「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定方法暫定マニュアル⁴⁾」(以下「暫定マニュアル」という。) に示す 19 物質に, 10 物質を加えた 29 物質の PAHs を対象とした。(表 1)

2.2 試薬

標準物質:

Naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthylene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz [a] anthracene, Chrysene, Benzo [b] fluoranthene, Benzo [k] fluoranthene, Benzo [a] pyrene, Indeno

[1,2,3-cd] pyrene, Dibenz [a,h] anthracene, Benzo [ghi] perylene はSUPELCO社製のPolynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix (18mix) を用いた。Triphenylene は和光純薬工業(株)製のH-235N (10 mg), Benzo [e] pyrene はSIGMA-ALDRICH社製の98% (100 mg), Perylene はSIGMA-ALDRICH社製, Dibenz [a,c] anthracene は和光純薬工業(株)製のRAH-018 (10 mg), Benzo [b] chrysene は和光純薬工業(株)製のH-183S (50 µg/mL in Toluene), Picene は和光純薬工業(株)製のH-184S (50 µg/mL in Toluene), Dibenzo [a,e] pyrene はCIL社製の10 mg,

Coronene は和光純薬工業(株)製のH-116S (50 µg/mL in Toluene) o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl は東京化成工業(株)製を用いた。

サロゲート用内部標準物質：全てCIL社製の内部標準物質を用いた。

内部標準物質：p-Terphenyl-d₁₄ は和光純薬工業(株)製の200-14651を用いた。

ジクロロメタン：環境分析用

ヘキサン：環境分析用

シリカゲルカートリッジ：LC-Si (1g/6mL)

SUPELCO (Glass Tube w/PTFE Frits)

表1 調査対象物質

| 物質名 | 略称 | CAS No | 環数 | m/z(定量用) | m/z(確認用) | 内部標準物質(サロゲート) | 暫定マニュアル対象物質 | IARCによる発がん性評価※1 | 主な発生源 |
|------------------------|-----|-------------|----|----------|----------|---------------------|-------------|-----------------|---------------|
| Naphthalene | Nap | 000091-20-3 | 2 | 128 | 127 | Nap-d ₈ | | 2B | ディーゼル燃料自動車 |
| 2-methylnaphtalene | 2-M | 000091-57-6 | 2 | 142 | 141 | Nap-d ₈ | | - | |
| 1-methylnaphtalene | 1-M | 000090-12-0 | 2 | 142 | 141 | Nap-d ₈ | | - | |
| Acenaphthylene | Acy | 000208-96-8 | 3 | 152 | 153 | Ace-d ₁₀ | | - | |
| Acenaphthene | Ace | 000083-32-9 | 3 | 153 | 154 | Ace-d ₁₀ | | 3 | ディーゼル燃料自動車 |
| Fluorene | Fle | 000086-73-7 | 3 | 166 | 165 | Ace-d ₁₀ | | 3 | |
| Phenanthrene | Phe | 000085-01-8 | 3 | 178 | 176 | Phe-d ₁₀ | | 3 | 暖房 |
| Anthracene | Ant | 000120-12-7 | 3 | 178 | 176 | Phe-d ₁₀ | | 3 | |
| Fluoranthene | Fla | 000206-44-0 | 4 | 202 | 200 | Fla-d ₁₀ | ○ | 3 | 暖房, ガソリン燃料自動車 |
| Pyrene | Pyr | 000129-00-0 | 4 | 202 | 200 | Fla-d ₁₀ | ○ | 3 | 暖房, ガソリン燃料自動車 |
| o-Terphenyl | o-T | 000084-15-1 | 3 | 230 | 229 | Fla-d ₁₀ | | - | |
| m-Terphenyl | m-T | 000092-06-8 | 3 | 230 | 229 | Fla-d ₁₀ | | - | |
| p-Terphenyl | p-T | 000092-94-4 | 3 | 230 | 229 | Fla-d ₁₀ | ○ | - | |
| Benz[a]anthracene | BaA | 000056-55-3 | 4 | 228 | 226 | BaA-d ₁₂ | ○ | 2B | |
| Chrysene | Chr | 000218-01-9 | 4 | 228 | 226 | Chr-d ₁₂ | ○ | 2B | 暖房 |
| Triphenylene | Tri | 000217-59-4 | 4 | 228 | 226 | Chr-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Benzo[b]fluoranthene | BbF | 000205-99-2 | 5 | 252 | 253 | BkF-d ₁₂ | ○ | 2B | |
| Benzo[k]fluoranthene | BkF | 000207-08-9 | 5 | 252 | 253 | BkF-d ₁₂ | ○ | 2B | |
| Benzo[e]pyrene | BeP | 000192-97-2 | 5 | 252 | 253 | BeP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Benzo[a]pyrene | BaP | 000050-32-8 | 5 | 252 | 253 | BeP-d ₁₂ | ○ | 1 | |
| Perylene | Per | 000198-55-0 | 5 | 252 | 253 | BeP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Dibenz[a,c]anthracene | DcA | 000215-58-7 | 5 | 278 | 276 | IcP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene | IcP | 000193-39-5 | 6 | 276 | 278 | IcP-d ₁₂ | ○ | 2B | |
| Dibenz[a,h]anthracene | DhA | 000053-70-3 | 5 | 278 | 276 | IcP-d ₁₂ | ○ | 2A | |
| Benzo[b]chrysene | BbC | 000214-17-5 | 5 | 278 | 276 | BgP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Picene | Pic | 000213-46-7 | 5 | 278 | 276 | BgP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Benzo[ghi]perylene | BgP | 000191-24-2 | 6 | 276 | 278 | BgP-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Dibenzo[a,e]pyrene | DaP | 000192-65-4 | 6 | 302 | 304 | Cor-d ₁₂ | ○ | 3 | |
| Coronene | Cor | 000191-07-1 | 7 | 300 | 301 | Cor-d ₁₂ | ○ | 3 | |

※1 IARCによる発癌性評価⁵⁾

- 1: 人に対する発癌性が認められている。
- 2A: 人に対する発癌性がおそらくある。
- 2B: 人に対する発癌性が疑われる。
- 3: 人に対する発癌性が分類できない。

2.3 調査地点及び分析方法

調査地点を図1に示す。県環境保健センターの西方約4kmの岡山市と倉敷市に挟まれた都窪郡早島町の中心部に位置する早島大気測定局(以下「早島局」という。)で捕集を行った。本調査では、平成22年5月から平成23年2月を初夏から冬季まで5時期に分けて各4～5日間、午前10時から翌日午前9時までの23時間を採取単位時間としてPM2.5とSPMのマニュアル測定を行い、計21検体を得た(表2)。

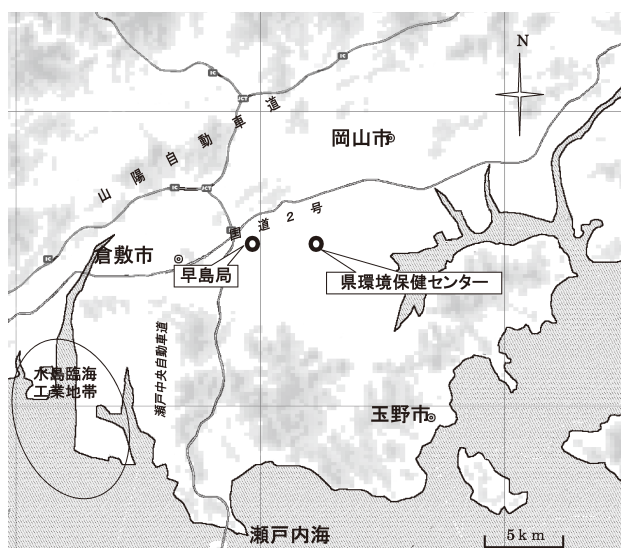


図1 調査地点

表2 試料採取期間

採取場所：早島局

| 時期 | 期 間 | 検体数 |
|----|---------------------------|-----|
| 初夏 | H22/ 5/31 (月) - 6/ 5 (土) | 5 |
| 夏季 | H22/ 8/23 (月) - 8/27 (金) | 4 |
| 秋季 | H22/10/18 (月) - 10/22 (金) | 4 |
| 初冬 | H22/11/29 (月) - 12/ 3 (金) | 4 |
| 冬季 | H23/ 2/14 (月) - 2/18 (金) | 4 |
| 合計 | | 21 |

午前10時～翌日午前9時までの23時間捕集

表3 GC/MSの分析条件

| | |
|------------|---|
| 装置 | : Agilent6890(GC), JMS-AMsun(MS) |
| カラム | : DB-17MS 30m×0.25mm, 0.25μm (J&W) |
| キャリアーガス | : ヘリウム (1mL/min) |
| カラム温度 | : 50°C (2min) -20°C/min-120°C (0min) -7°C/min-320°C (17min) |
| 注入方法 | : スプリットレス |
| 注入口温度 | : 280°C |
| 注入量 | : 1μL |
| インターフェース温度 | : 240°C |
| イオン源温度 | : 210°C |
| イオン化法 | : EI法 |
| イオン化電圧 | : 70eV |
| イオン化電流 | : 300μA |
| 検出器電圧 | : 700V |

採取した試料は24-72時間、20°C、湿度50%の条件でコンディショニング後、ウルトラマイクロ天秤で秤量し、-20°Cで保存した。保存後のろ紙を常温に戻し、1/4カッターを用いて1/4にカットしたものを分析に供した。

分析は暫定マニュアルに準じて行った。分析フローを図2に示す。ろ紙に10ngのサロゲート用内部標準物質を添加し、超音波抽出は10mLのジクロロメタンで20分間、2回行った。抽出液に5～10mLのn-ヘキサンを加え、エバポレータで1mL以下まで濃縮させた。この操作を3回繰り返し、溶媒組成を転換し、最終的に1mL以下のn-ヘキサン溶液にした。

シリカゲルカートリッジを10mLのn-ヘキサンでコンディショニングした後、抽出液を負荷し、10%ジクロロメタン/n-ヘキサン10mLで溶出した。10mLの溶出液に窒素ガスを吹き付けて1mL以下まで濃縮し、これに内部標準物質を10ng添加し、n-ヘキサンで1mLに定容し測定用試料液とした。

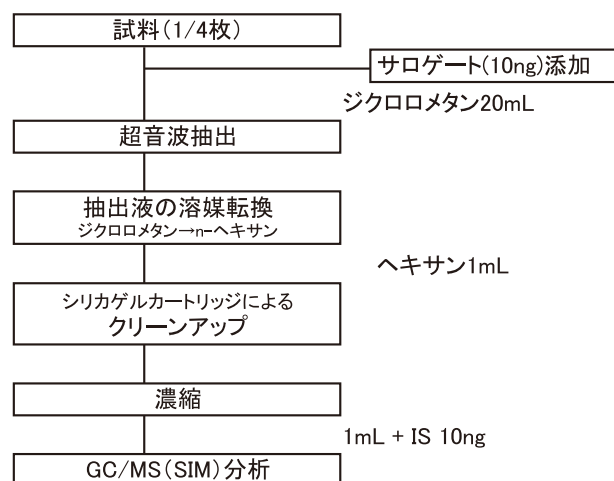


図2 分析フロー

GC/MSの条件を表3に示す。

2.4 抽出条件の検討

実際の試料及び添加回収・保存性試験は2.3に示すとおり暫定マニュアルに準じてジクロロメタン-超音波抽出した。抽出効率のよりよい方法を検討するため、トルエン-超音波抽出法及びトルエン-高速溶媒抽出法で添加回収試験をした。試験用ろ紙は、ブランク及び環境大気を捕集したろ紙を用い、10ngの標準物質添加前後のろ紙で回収率を求めた。

トルエン-超音波抽出法は2.3の抽出時においてジクロロメタンの代わりにトルエンを用いた。

トルエン-高速溶媒抽出法の高速溶媒抽出は表4の条件で行い、トルエン抽出液を得た。溶媒転換以降の操作は2.3と同様に行った。

表4 高速溶媒抽出の分析条件

| | |
|---------|------------|
| 抽出溶媒 | : トルエン |
| 抽出温度 | : 125°C |
| 保持圧力 | : 1500psi |
| 初期加熱時間 | : 6分 |
| 静置時間 | : 5分 |
| フラッシュ容量 | : 150% |
| 加熱回数 | : 3回 |
| ページ時間 | : 120秒 |
| セルサイズ | : 11mL |
| 合計抽出時間 | : 25分/検体 |
| 溶媒使用量 | : 約60mL/検体 |

2.5 添加回収及び保存性試験

2.5-1 サロゲート回収率試験

実試料へ添加したサロゲート添加量 ($Q_{i(sr)}$) と、回収された試料中のサロゲートの量 ($Q_{i(sr)}$) を用いて次式により回収率を求めた。サロゲート内標準は表1に示す内部標準物質を用い、シリンジスパイク用の内部標準物質はp-Terphenyl- d_{14} を使用した。

$$\text{サロゲート回収率 (\%)} = \frac{Q_{i(sr)}}{Q_{i(sr)}} \times 100$$

2.5-2 添加回収試験

1/4カットしたブランクろ紙に各10ngの標準物質を添加し、直ちに2.3の分析方法により分析し、回収率を求めた。

2.5-3 保存性試験

試料は秤量後-20°Cで保存したのち分析を行ったため、保存性を検討した。ブランク用の1/4カットされたろ紙

に各200ngの標準物質を添加し、-20°Cで9ヶ月間保存後、2.3と同様の抽出及び分析を行った。

2.6 検出下限値及び定量下限値

検量線作成時の最低濃度の標準溶液について5回測定を行い、得られた測定値を大気濃度 (PM2.5については23 m³, SPMについては27.6 m³を平均吸引流量とした) に換算し、その標準偏差を求めた。また、操作ブランク試験用の溶液について5試料以上測定し、同様に大気濃度に換算し、標準偏差を求めた。これらのうち、いずれか大きい方の標準偏差の3倍を検出下限値 (以下「MDL」という。)、10倍を定量下限値 (以下「MQL」という。) とした。

3 結果及び考察

3.1 GC/MS 測定の見直し

図3にPAHs29物質のクロマトグラムを示す。

本法では、Chrysene (Chr) と Triphenylene (Tri), Indeno [1,2,3-cd] pyrene (IcP) と Dibenz [a,h] anthracene (DhA) のクロマトグラムの分離ができなかったため、それぞれ1物質として扱ったが、これら以外は全て互いに分離できた。なお、分子量の大きい物質はややブロードなピークとなり、測定結果が定量下限値未満となる物質もあった。

3.2 抽出条件の見直し

抽出条件の見直しで求めた添加回収率を表5に示す。ジクロロメタン-超音波抽出法ではブランクろ紙で66～112%、環境大気捕集ろ紙で65～98%の回収率、トルエン-超音波抽出法ではブランクろ紙で58～108%、環境大気捕集ろ紙で51～115%の回収率、トルエン-高速溶媒抽出法ではブランクろ紙で30～135%、環境大気捕集ろ紙で-19～166%の回収率があった。この結果から、最も安定した回収率があったのはジクロロメタン-超音波抽出法であったので、暫定マニュアルに準じた方法で抽出することとした。

3.3 添加回収及び保存性試験結果

サロゲート回収率の結果を表6に示す。サロゲート回収率はNaphthalene- d_8 を除くと85%以上の回収率があり、良好であった。

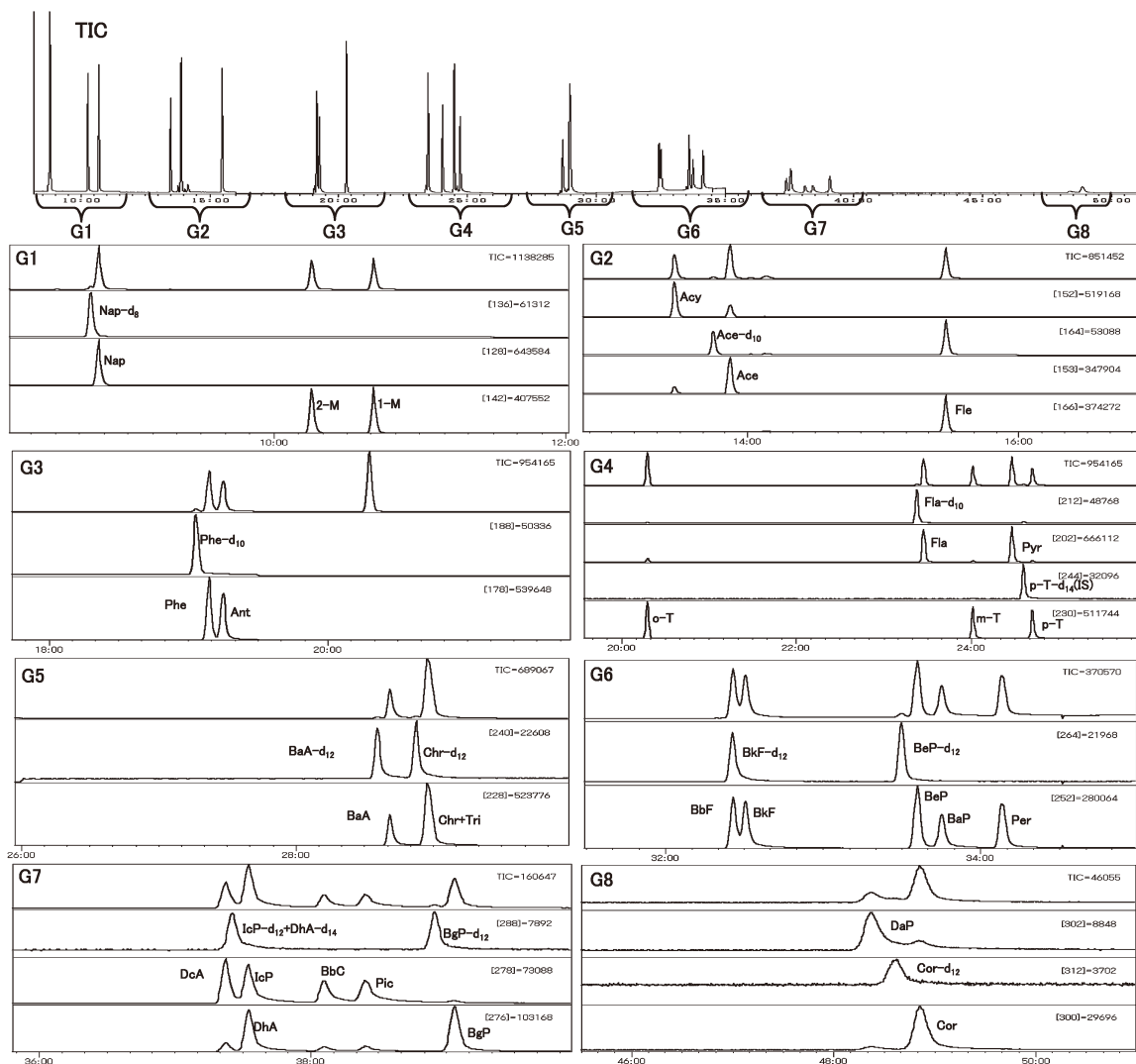


図3 PAHs標準物質のクロマトグラム

表5 抽出条件検討結果

| 使用したろ紙 | 添加回収試験結果(%) | | | | | |
|---------|------------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| | ブランクろ紙(n=2) | | | 環境大気捕集ろ紙(n=2) | | |
| | ジクロロメタン 抽出方法 超音波 | トルエン 超音波 | トルエン ASE | ジクロロメタン 超音波 | トルエン 超音波 | トルエン ASE |
| Phe | 77 | 108 | — | 65 | 84 | — |
| Ant | 88 | 85 | 73 | 77 | 81 | -19 |
| Flt | 93 | 95 | 128 | 93 | 99 | 38 |
| Pyr | 81 | 86 | 82 | 83 | 91 | 43 |
| o-T | 84 | 75 | 65 | 74 | 75 | 67 |
| m-T | 77 | 76 | 71 | 88 | 77 | 77 |
| p-T | 75 | 72 | 69 | 77 | 82 | 76 |
| BaA | 112 | 107 | 106 | 96 | 106 | 115 |
| Chr+Tri | 101 | 96 | 95 | 88 | 97 | 125 |
| BbF | 103 | 94 | 100 | 97 | 101 | 121 |
| BkF | 99 | 91 | 85 | 84 | 95 | 77 |
| BeP | 95 | 91 | 96 | 90 | 89 | 91 |
| BaP | 90 | 64 | 36 | 83 | 53 | 28 |
| Per | 92 | 61 | 30 | 87 | 51 | 26 |
| DcA | 93 | 95 | 135 | 98 | 115 | 134 |
| IcP+DhA | 91 | 84 | 105 | 93 | 98 | 92 |
| BbC | 81 | 78 | 72 | 78 | 79 | 116 |
| Pic | 79 | 79 | 124 | 70 | 82 | 166 |
| BgP | 90 | 90 | 72 | 81 | 84 | 92 |
| DaP | 66 | 58 | 37 | 70 | 57 | 43 |
| Cor | 84 | 80 | 78 | 82 | 85 | 80 |
| 平均 | 88 | 84 | 83 | 84 | 85 | 79 |

表6 サロゲート回収率

| 物質名 | サロゲート回収率(%) |
|---------|-------------|
| Nap-d8 | 64 |
| Ace-d10 | 89 |
| Phe-d10 | 100 |
| Flt-d10 | 100 |
| BaA-d12 | 100 |
| Chr-d12 | 95 |
| BkF-d12 | 89 |
| BeP-d12 | 85 |
| IcP-d12 | 96 |
| BgP-d12 | 88 |
| Cor-d12 | 98 |

PAHs23 物質の添加回収試験結果と保存性試験結果を表7の右列に示す。なお、回収率が「-」となっている物質は、今回添加回収試験及び保存性試験を行わなかった。添加回収試験結果は全て97%以上の残存率であり、保存性試験結果ではNaphthalene (Nap) 以外すべて90%以上の残存率で良好であった。この結果から、最も分子量の小さいNapは保存中に揮散したものと考えられる。

これらの結果から、Nap以外は同時分析可能であることが確認できた。

3.4 検出下限値及び定量下限値結果

MDL及びMQLを表7に示す。MDLはPM2.5で0.012～2.442ng/m³、SPMで0.010～2.035ng/m³、MQLはPM2.5で0.041～8.140ng/m³、SPMで0.034～6.783ng/m³であった。

有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁶⁾に示すBenzo[a]pyrene (BaP)の目標MQL(0.011ng/m³)と比較すると満たしていないが、有害大気汚染物質測定時より捕集量が大幅に少ないため、目標MQLはこれより大きくなると思われる。

3.5 PM2.5とSPMとのPAHs総量の関係

PM2.5とSPMの各PAHsの総量(以下「t-PAHs」という。)の関係は図4のとおりであった。t-PAHsは保存性回収率とサロゲート回収率の悪かったNapを除く全てのPAHsの総和である。初冬にPM2.5とSPM共にt-PAHsの高い濃度が観測され、平成22年12月1日は特に濃度が高かった。秋から初冬にかけて早鳥大気測定局の周辺では稲わら焼きが行われており、PAHsは炭素と水素を含む化合物の燃焼過程において生成するため、この期間にPAHsの濃度が高かった原因は稲わら焼きの影響と考えられる。

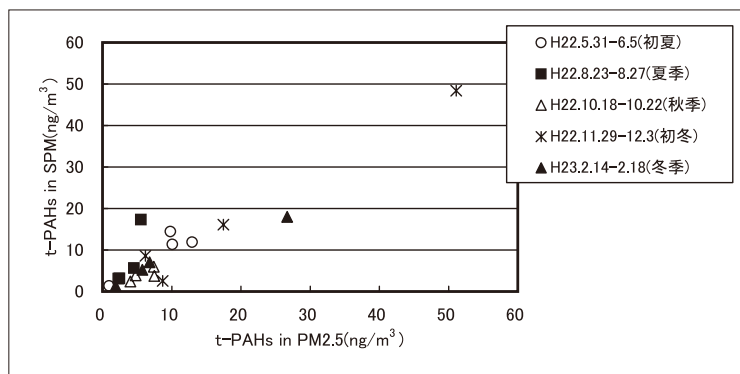


図4 PM2.5とSPM中のt-PAHs質量の相関関係(採取日毎)

表7 検出下限値及び定量下限値

| 物質名 | 吸引流量(m ³) | | 最終液量(mL) | MDL(ng/m ³) | | MQL(ng/m ³) | | 検量線範囲(ng/mL) | 添加回収試験回収率(%) | 保存性試験回収率(%) |
|---------|-----------------------|------|----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------|--------------|-------------|
| | PM2.5 | SPM | | PM2.5 | SPM | PM2.5 | SPM | | | |
| Nap | 23 | 27.6 | 1 | 2.442 | 8.140 | 2.035 | 6.783 | 0.02 ~ 100 | 100 | 26 |
| 2-M | 23 | 27.6 | 1 | 0.852 | 2.840 | 0.710 | 2.367 | 0.02 ~ 100 | 100 | 100 |
| 1-M | 23 | 27.6 | 1 | 0.356 | 1.188 | 0.297 | 0.990 | 0.02 ~ 100 | 100 | 96 |
| Acy | 23 | 27.6 | 1 | 0.074 | 0.247 | 0.062 | 0.206 | 0.02 ~ 100 | 99 | 100 |
| Ace | 23 | 27.6 | 1 | 0.073 | 0.244 | 0.061 | 0.203 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| Fle | 23 | 27.6 | 1 | 0.058 | 0.193 | 0.048 | 0.160 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| Phe | 23 | 27.6 | 1 | 0.069 | 0.231 | 0.058 | 0.193 | 0.02 ~ 100 | 100 | 100 |
| Ant | 23 | 27.6 | 1 | 1.449 | 4.829 | 1.207 | 4.024 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| Fla | 23 | 27.6 | 1 | 0.066 | 0.219 | 0.055 | 0.182 | 0.03 ~ 100 | 100 | 100 |
| Pyr | 23 | 27.6 | 1 | 0.063 | 0.209 | 0.052 | 0.174 | 0.03 ~ 100 | 100 | 100 |
| o-T | 23 | 27.6 | 1 | 0.063 | 0.209 | 0.052 | 0.174 | 0.03 ~ 100 | 97 | 92 |
| m-T | 23 | 27.6 | 1 | 0.063 | 0.209 | 0.052 | 0.174 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| p-T | 23 | 27.6 | 1 | 0.060 | 0.199 | 0.050 | 0.166 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| BaA | 23 | 27.6 | 1 | 0.068 | 0.228 | 0.057 | 0.190 | 0.1 ~ 100 | 100 | 99 |
| Chr+Tri | 23 | 27.6 | 1 | 0.065 | 0.217 | 0.054 | 0.181 | 0.03 ~ 100 | - | - |
| BbF | 23 | 27.6 | 1 | 0.071 | 0.236 | 0.059 | 0.196 | 0.2 ~ 100 | 100 | 100 |
| BkF | 23 | 27.6 | 1 | 0.012 | 0.041 | 0.010 | 0.034 | 0.2 ~ 100 | 100 | 100 |
| BeP | 23 | 27.6 | 1 | 0.069 | 0.230 | 0.058 | 0.192 | 0.1 ~ 100 | 100 | 100 |
| BaP | 23 | 27.6 | 1 | 0.160 | 0.532 | 0.133 | 0.444 | 0.2 ~ 100 | 100 | 100 |
| Per | 23 | 27.6 | 1 | 0.065 | 0.216 | 0.054 | 0.180 | 0.2 ~ 100 | 100 | 100 |
| DcA | 23 | 27.6 | 1 | 0.062 | 0.206 | 0.052 | 0.172 | 0.5 ~ 100 | 100 | 100 |
| IcP+DhA | 23 | 27.6 | 1 | 0.015 | 0.050 | 0.013 | 0.042 | 0.5 ~ 100 | 100 | 100 |
| BbC | 23 | 27.6 | 1 | 0.056 | 0.186 | 0.047 | 0.155 | 2 ~ 100 | - | - |
| Pic | 23 | 27.6 | 1 | 0.058 | 0.193 | 0.048 | 0.161 | 2 ~ 100 | - | - |
| BgP | 23 | 27.6 | 1 | 0.094 | 0.315 | 0.079 | 0.262 | 0.1 ~ 100 | 100 | 90 |
| DaP | 23 | 27.6 | 1 | 0.082 | 0.274 | 0.068 | 0.228 | 3 ~ 100 | - | - |
| Cor | 23 | 27.6 | 1 | 0.082 | 0.275 | 0.069 | 0.229 | 1 ~ 100 | - | - |

3.6 各物質の組成比と物質間の相関関係

PM2.5とSPM中の各成分組成比(Napを除く)を図5に示す。全体ではBenzo[b]fluoranthene(BbF)が最も多く次いでBenzo[a]pyrene(BaP)が多かった。秋季には1-methylnaphthalene(1-M)や2-methylnaphthalene(2-M)の濃度が高くなった。

採取日毎にPM2.5及びSPMにおける28物質(Napを除く)の単相関を求めた結果を表8に示す。あわせて、t-PAHsとの相関も求めた。検体数が21であるため、

自由度20のときの相関係数の検定表(ピアソン)⁷⁾によると、危険率1%の値は0.537、危険率5%の値は0.423である。危険率5%で相関を有するものを薄い灰色で、危険率1%で相関を有するものを濃い灰色で示した。Phenanthrene(Phe)と4環以上の物質でそれぞれ相関を有することがわかった。これは下尾ら⁸⁾の報告にあるように4環以上の物質には分解性が低い物質が多いためと考えられる。

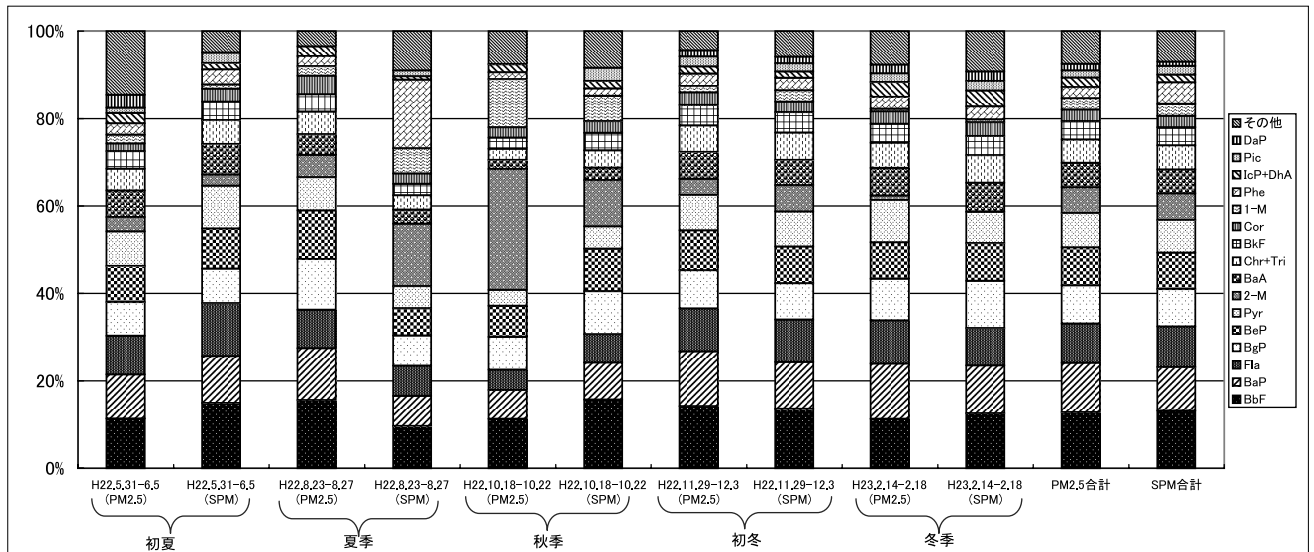


図5 PM2.5及びSPM中のPAHs組成比

表8 PM2.5及びSPM中の各PAHs間の濃度相関(n=21)

| PM2.5 | 2-M | 1-M | Acy | Ace | Fla | Phe | Ant | Fla | Pvr | o-T | m-T | p-T | BaA | Chr+Tri | BbF | BkF | BeP | BaP | Per | DaA | IcP+DhA | BbC | Pic | BgP | DaP | Cor | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2-M | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1-M | 0.935 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acy | 0.488 | 0.713 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ace | 0.129 | 0.452 | 0.778 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fla | 0.068 | 0.395 | 0.712 | 0.885 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Phe | -0.014 | 0.150 | 0.244 | 0.354 | 0.419 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ant | 0.331 | 0.584 | 0.808 | 0.905 | 0.891 | 0.185 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fla | -0.079 | -0.007 | -0.002 | 0.062 | 0.115 | 0.925 | -0.115 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pvr | -0.086 | -0.004 | 0.005 | 0.104 | 0.141 | 0.901 | -0.100 | 0.988 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| o-T | 0.064 | 0.385 | 0.713 | 0.979 | 0.991 | 0.317 | 0.905 | 0.006 | 0.031 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| m-T | 0.028 | 0.357 | 0.692 | 0.982 | 0.993 | 0.401 | 0.869 | 0.117 | 0.152 | 0.989 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-T | 0.073 | 0.396 | 0.708 | 0.976 | 0.995 | 0.400 | 0.887 | 0.096 | 0.120 | 0.995 | 0.094 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| BaA | -0.068 | 0.026 | 0.031 | 0.165 | 0.203 | 0.898 | -0.055 | 0.950 | 0.966 | 0.100 | 0.215 | 0.193 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| Chr+Tri | -0.047 | 0.048 | 0.047 | 0.157 | 0.208 | 0.943 | -0.038 | 0.976 | 0.973 | 0.100 | 0.209 | 0.194 | 0.981 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| BbF | -0.031 | 0.014 | -0.044 | 0.018 | 0.078 | 0.903 | -0.123 | 0.976 | 0.959 | -0.027 | 0.077 | 0.068 | 0.959 | 0.981 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| BkF | -0.039 | 0.070 | 0.079 | 0.196 | 0.251 | 0.950 | 0.025 | 0.970 | 0.965 | 0.144 | 0.250 | 0.237 | 0.973 | 0.993 | 0.980 | 1 | | | | | | | | | | | |
| BeP | -0.049 | 0.015 | -0.014 | 0.075 | 0.130 | 0.911 | -0.086 | 0.979 | 0.972 | 0.024 | 0.119 | 0.075 | 0.990 | 0.996 | 0.988 | 0.988 | 1 | | | | | | | | | | |
| BaP | -0.060 | 0.001 | -0.040 | 0.063 | 0.105 | 0.888 | -0.131 | 0.970 | 0.978 | -0.003 | 0.115 | 0.092 | 0.987 | 0.988 | 0.983 | 0.979 | 0.991 | 1 | | | | | | | | | |
| Per | -0.043 | 0.201 | 0.274 | 0.621 | 0.664 | 0.905 | 0.413 | 0.792 | 0.812 | 0.579 | 0.669 | 0.651 | 0.858 | 0.858 | 0.780 | 0.880 | 0.817 | 0.806 | 1 | | | | | | | | |
| DaA | -0.041 | 0.265 | 0.349 | 0.839 | 0.882 | 0.753 | 0.684 | 0.533 | 0.548 | 0.827 | 0.877 | 0.869 | 0.588 | 0.607 | 0.506 | 0.646 | 0.550 | 0.521 | 0.808 | 1 | | | | | | | |
| IcP+DhA | -0.125 | 0.079 | 0.225 | 0.492 | 0.532 | 0.878 | 0.295 | 0.810 | 0.833 | 0.434 | 0.499 | 0.839 | 0.847 | 0.790 | 0.872 | 0.820 | 0.819 | 0.923 | 0.839 | 0.839 | 1 | | | | | | |
| BbC | -0.148 | -0.115 | -0.144 | -0.029 | -0.006 | 0.769 | -0.255 | 0.882 | 0.901 | -0.116 | 0.001 | -0.033 | 0.918 | 0.900 | 0.894 | 0.903 | 0.924 | 0.708 | 0.400 | 0.761 | 0.717 | 0.949 | 1 | | | | |
| Pic | -0.078 | -0.057 | -0.132 | -0.065 | -0.014 | 0.803 | -0.244 | 0.919 | 0.906 | -0.120 | -0.016 | -0.025 | 0.944 | 0.946 | 0.958 | 0.933 | 0.952 | 0.955 | 0.835 | 0.915 | 0.953 | 0.949 | 0.949 | 1 | | | |
| BgP | -0.059 | 0.006 | -0.017 | 0.076 | 0.125 | 0.908 | -0.100 | 0.978 | 0.977 | 0.017 | 0.129 | 0.110 | 0.978 | 0.990 | 0.990 | 0.987 | 0.995 | 0.814 | 0.543 | 0.835 | 0.915 | 0.953 | 0.953 | 0.953 | 1 | | |
| DaP | 0.000 | 0.302 | 0.349 | 0.892 | 0.948 | 0.800 | 0.688 | 0.582 | 0.589 | 0.789 | 0.894 | 0.897 | 0.598 | 0.637 | 0.539 | 0.651 | 0.575 | 0.546 | 0.897 | 0.833 | 0.426 | 0.429 | 0.573 | 0.573 | 0.573 | 1 | |
| Cor | -0.082 | -0.087 | -0.157 | -0.121 | -0.068 | 0.812 | -0.279 | 0.906 | 0.887 | -0.168 | -0.072 | -0.076 | 0.911 | 0.922 | 0.944 | 0.905 | 0.936 | 0.940 | 0.651 | 0.354 | 0.694 | 0.856 | 0.936 | 0.947 | 0.370 | 0.370 | 1 |
| t-PAHs | 0.038 | 0.154 | 0.152 | 0.249 | 0.293 | 0.955 | 0.076 | 0.965 | 0.966 | 0.186 | 0.292 | 0.278 | 0.975 | 0.990 | 0.968 | 0.993 | 0.980 | 0.973 | 0.895 | 0.669 | 0.879 | 0.871 | 0.913 | 0.979 | 0.700 | 0.886 | 0.886 |

| SPM | 2-M | 1-M | Acy | Ace | Fla | Phe | Ant | Fla | Pvr | o-T | m-T | p-T | BaA | Chr+Tri | BbF | BkF | BeP | BaP | Per | DaA | IcP+DhA | BbC | Pic | BgP | DaP | Cor |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2-M | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1-M | 0.988 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acy | 0.816 | 0.814 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ace | 0.024 | 0.030 | 0.117 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fla | 0.216 | 0.225 | 0.256 | 0.621 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Phe | 0.789 | 0.796 | 0.992 | 0.891 | 0.923 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ant | 0.264 | 0.307 | -0.176 | -0.169 | -0.117 | -0.233 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fla | 0.035 | 0.038 | 0.040 | 0.137 | 0.805 | 0.392 | -0.110 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pvr | -0.003 | 0.005 | -0.007 | 0.110 | 0.778 | 0.345 | -0.099 | 0.995 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| o-T | -0.304 | -0.266 | -0.147 | 0.446 | 0.777 | -0.182 | -0.213 | -0.131 | -0.111 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| m-T | -0.259 | -0.227 | -0.129 | 0.089 | 0.353 | 0.079 | -0.304 | 0.438 | 0.470 | 0.084 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-T | -0.010 | 0.066 | 0.005 | 0.103 | 0.630 | 0.265 | 0.046 | 0.746 | 0.775 | 0.187 | 0.549 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| BaA | -0.011 | 0.027 | -0.001 | 0.051 | 0.710 | 0.322 | -0.110 | 0.934 | 0.957 | -0.013 | 0.528 | 0.871 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Chr+Tri | -0.006 | 0.030 | -0.001 | 0.089 | 0.750 | 0.333 | -0.047 | 0.953 | 0.970 | -0.011 | 0.534 | 0.898 | 0.981 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| BbF | 0.012 | 0.042 | 0.009 | 0.077 | 0.750 | 0.347 | -0.038 | 0.967 | 0.979 | -0.104 | 0.488 | 0.862 | 0.977 | 0.991 | 1 | | | | | | | | | | | |
| BkF | -0.018 | 0.012 | -0.021 | 0.078 | 0.748 | 0.319 | -0.033 | 0.982 | 0.978 | -0.057 | 0.506 | 0.869 | 0.976 | 0.995 | 0.995 | 1 | | | | | | | | | | |
| BeP | 0.002 | 0.035 | 0.006 | 0.073 | 0.740 | 0.342 | -0.056 | 0.980 | 0.976 | -0.076 | 0.511 | 0.864 | 0.984 | 0.993 | 0.998 | 0.996 | 1 | | | | | | | | | |
| BaP | -0.018 | 0.020 | -0.007 | 0.061 | 0.728 | 0.327 | -0.064 | 0.949 | 0.968 | -0.036 | 0.538 | 0.892 | 0.988 | 0.997 | 0.993 | 0.995 | 0.996 | 1 | | | | | | | | |
| Per | -0.079 | -0.039 | -0.040 | 0.094 | 0.733 | 0.294 | -0.106 | 0.935 | 0.957 | 0.041 | 0.580 | 0.884 | 0.985 | 0.988 | 0.979 | 0.987 | 0.987 | 0.992 | 1 | | | | | | | |
| DaA | 0.038 | 0.069 | 0.103 | 0.162 | 0.795 | 0.423 | -0.101 | 0.942 | 0.943 | -0.062 | 0.391 | 0.786 | 0.936 | 0.941 | 0.965 | 0.954 | 0.964 | 0.949 | 0.880 | 0.944 | 0.944 | 0.944 | 0.944 | 0.944 | 0.944 | 0.944 |
| IcP+DhA | -0.070 | -0.022 | -0.023 | 0.035 | 0.771 | 0.325 | -0.140 | 0.865 | 0.883 | 0.236 | 0.499 | 0.868 | 0.930 | 0.929 | 0.913 | 0.926 | 0.925 | 0.830 | 0.851 | 0.892 | 0.892 | 0.892 | 0.892 | 0.892 | 0.892 | 0.892 |
| BbC | -0.144 | -0.086 | -0.103 | 0.140 | 0.808 | 0.194 | -0.109 | 0.832 | 0.847 | 0.239 | 0.530 | 0.861 | 0.883 | 0.892 | 0.876 | 0.874 | 0.876 | 0.887 | 0.897 | 0.850 | 0.878 | 0.878 | 0.878 | 0.878 | 0.878 | 0.878 |
| Pic | -0.018 | 0.024 | -0.069 | 0.139 | 0.754 | 0.379 | -0.080 | 0.931 | 0.938 | -0.078 | 0.421 | 0.814 | 0.941 | 0.950 | 0.970 | 0.958 | 0.967 | 0.958 | 0.948 | 0.906 | 0.880 | 0.880 | 0.880 | 0.88 | | |

3.7 常時監視項目との関連性

3.7-1 二酸化窒素との関係

PM2.5中のPAHsと二酸化窒素(以下「NO₂」という。)との関係を図6-Iに示した。NO₂の値は早鳥局での常時監視結果から、採取時での最高濃度を用いた。図6-Iでは丸で示した値によって相関関係に強く影響していることも考えられるため、その値を外したグラフを図6-IIに示した。図6-IIから、PM2.5中のt-PAHsとNO₂との間に危険率1%で相関を有することがわかった。小田ら⁹⁾も大気中のBaPと窒素酸化物(以下「NO_x」という。)で正の相関があったと報告している。PAHsとNO₂は両者とも燃焼によって生じるため、このような結果が得られたと考えられる。

3.7-2 オキシダント、紫外線Bとの関係

PM2.5中のPAHsとオキシダント(以下「Ox」という。), 紫外線B(以下「UVB」という。)との関係を図7に示した。SPM中のPAHsとそれらの関係を図8に示した。図中ではPAHsを環の数で分類し、t-PAHsを棒グラフで、OxとUVBを折れ線グラフで示した。PAHsとUVBの濃度を左側に、Oxの濃度を右側に示した。Oxは早鳥局での常時監視結果から採取時の1

時間値(日最高値), UVBは早鳥測定局から約4kmしか離れておらず(図1), 影響もほぼ同じと考えられるため,

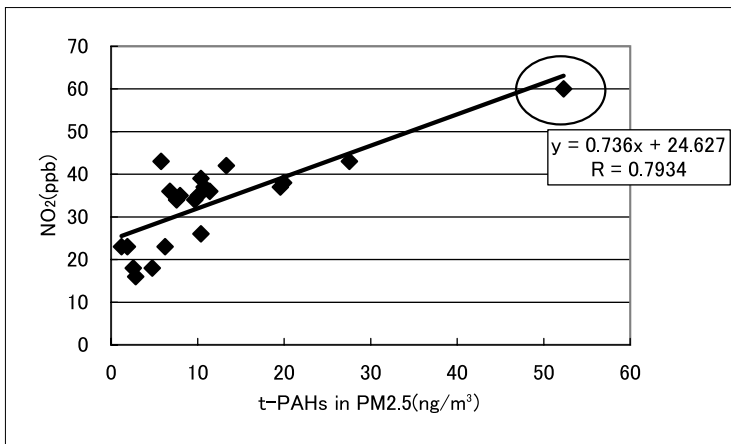


図6-I PM2.5中のt-PAHsと二酸化窒素との相関関係(n=21)

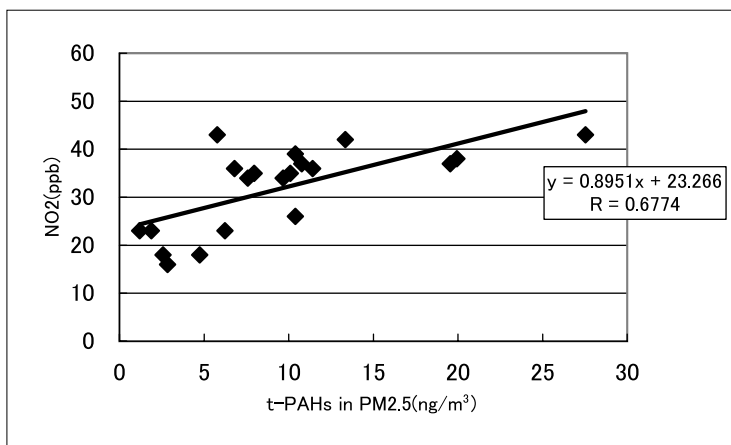


図6-II PM2.5中のt-PAHsと二酸化窒素との相関関係(n=20)

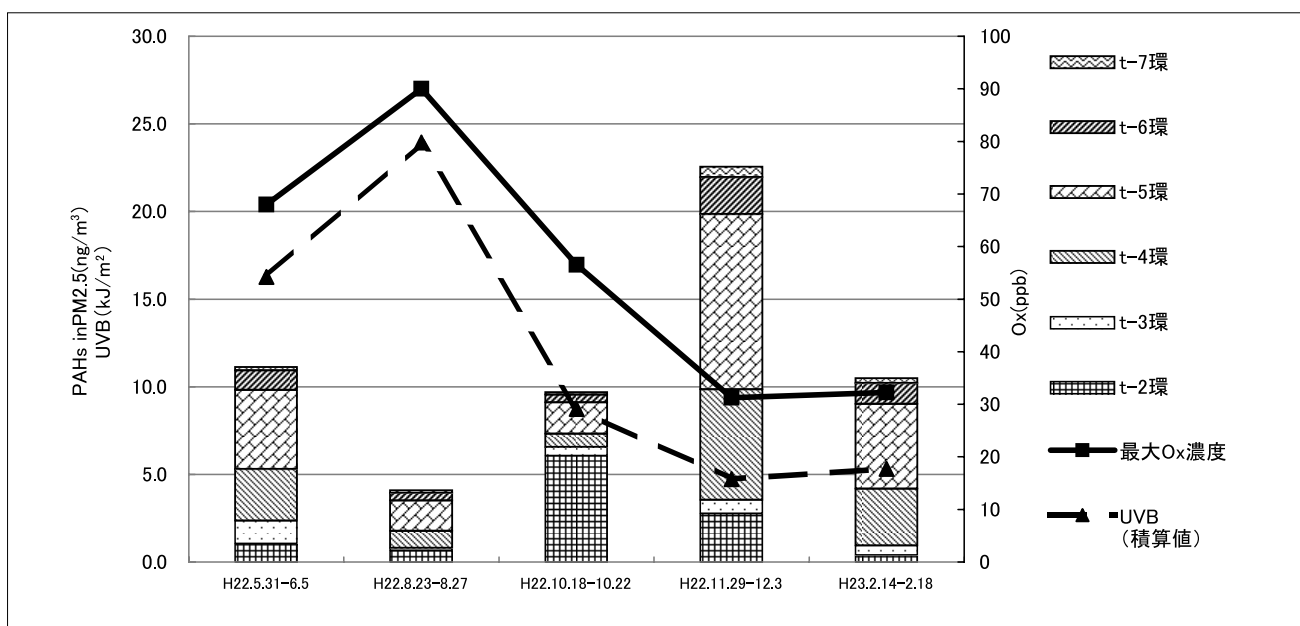


図7 PM2.5中のPAHsとオキシダント及び紫外線Bとの関係

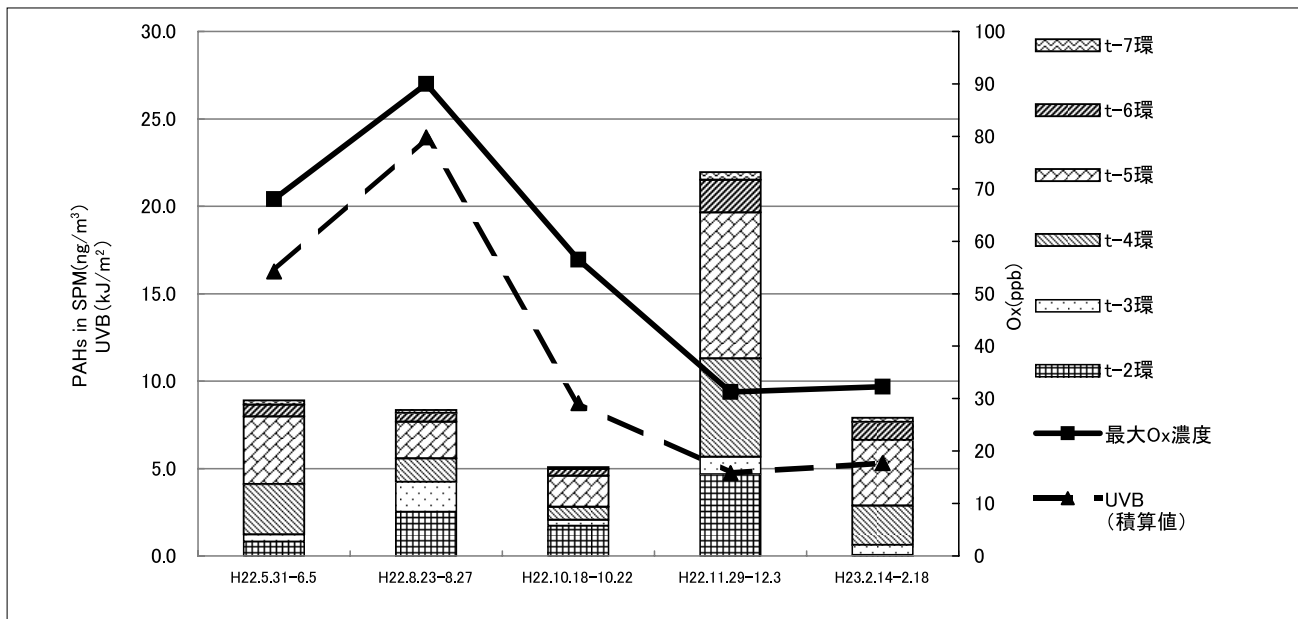


図8 SPM中のPAHsとオキシダント及び紫外線Bとの関係

県環境保健センターでの測定結果から採取時の1時間値(積算値)を用いた。図7及び図8から、夏季(8月23日～8月26日)に採取したPM2.5とSPMでt-PAHsの濃度が低い傾向にあった。この時期はOxとUVBの濃度が共に高かった。PAHsは物質によって、光やO₃やラジカル種などによる酸化分解が起こることが知られている¹⁰⁾。PAHsの光分解性は物質によって異なるが、AnthraceneやBenzo[a]pyreneは光分解性が大きいことが知られており、今回の調査でも、これらの物質は夏季に減少していた。これらのことから、OxとUVBの濃度が高かった夏季にt-PAHsが減少したと考えられる。特にSPMより粒径の小さいPM2.5の方が質量あたりの表面積が大きいので、OxやUVBと反応しやすいことにより、その影響をより強く受けたのではないかと考えられる。

4 まとめ

早島局で延べ21日間PM2.5及びSPMを捕集し、PAHsの同時分析法の検討、測定を行ったところ次に示す結果を得た。

- 1) 分子量の最も小さいNapは保存性試験で低い回収率であったが、それ以外のPAHsについては高い回収率と保存性が認められ、またサロゲート回収率も良好であった。
- 2) ChrとTri, IcPとDhAのクロマトグラムは分離が

できなかったが、それ以外のPAHsは全て分離でき同時分析が可能であったが、分子量の大きい物質はややブロードなピークとなっていた。PM2.5を23時間採取し1/4分割したサンプル量では分子量の大きい物質の感度がやや不足であるため、カラム・分析条件の再検討が必要である。

- 3) PAHsの成分組成比ではBbFが最も多く、次いでBaPが多かった。また、PM2.5及びSPM中のt-PAHsは初冬に濃度が高く、稲わら焼きの影響を受けていると考えられた。
- 4) Pheと4環以上の物質はそれぞれ相関が認められ、同じ挙動を示すことがわかった。
- 5) 常時監視項目との比較では、NO₂とは正の相関が認められ、OxやUVBが高くなる夏季にPAHsの濃度が低かった。

今回は一般環境大気測定局である早島局でのみ測定を行ったが、今後は自動車からの影響を確認するため自動車排出ガス測定局とバックグラウンドとして他の一般環境大気測定局で測定したいと考えている。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質の成分分析に係る基礎的な情報について 別添3 微小粒子状物質の対策に向けた今後のスケジュール(案) 平成22年9月 http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/100901_

an3.pdf

- 2) 杉山広和, 石井尚志, 野村茂, 門田実, 前田泉: 環境中の大気汚染物質に関する研究(微小粒子状物質PM2.5による大気汚染), 岡山県環境保健センター年報 33, 1-5, 2009
- 3) 石井尚志, 野村茂, 中桐未知代, 山辺真一: 環境中の大気汚染物質に関する研究(微小粒PM2.5による大気汚染), 岡山県環境保健センター年報 34, 7-10, 2010
- 4) 環境省: 大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル 改定版 平成 19 年 7 月
<http://www.env.go.jp/air/report/h19-03/index.html>
- 5) IARC (International Agency for Research on Cancer): Agents Classified by the IARC Monographs
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>
- 6) 環境省 水・大気環境局 大気環境課: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル
排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル 平成 23 年 3 月
- 7) 渡邊宗孝, 寺見春恵: ビギナーのための統計学 共立出版株式会社
- 8) 下尾和歌子, 下濃義弘, 田中克正: 山口県内における多環芳香族炭化水素類の濃度分布, 山口県環境保健センター所報 第 51 号(平成 20 年度)
- 9) 小田淳子, 山辺真一, 杉山広和, 田上啓之, 前田泉: 県内における有害大気汚染物質の地域特性に関する研究(Ⅱ), 岡山県環境保健センター年報, 25, 4-6 (2000)
- 10) <http://www.aist.go.jp/NIRE/publica/news-2000/2000-11-2.htm>