

【調査研究】

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)

—第9報 PM2.5中のレボグルコサン等の分析法と県内の存在状況—

The analysis method and the existence of PAHs and Levoglucosan in PM2.5

中桐未知代, 林 隆義, 野村 茂, 小川 登, 深見武史, 中桐基晴 (大気科)

Michiyo Nakagiri, Takayoshi Hayashi, Shigeru Nomura, Noboru Ogawa,

Takeshi Fukami and Motoharu Nakagiri (Department of Atmosphere)

要 旨

本県ではこれまでに浮遊粒子状物質及び微小粒子状物質について質量濃度, イオン成分, 無機元素成分, 炭素成分及び多環芳香族炭化水素の分析を行ってきた。平成23年度は, より詳細な微小粒子状物質の科学的知見を収集するため, それらに加えてレボグルコサン, ジカルボン酸類の分析を行い, 県内の挙動を調査した。レボグルコサンとジカルボン酸類の多環芳香族炭化水素類との同時分析は不可能であったが, GC/MSによる同時測定は可能であった。今回の調査では, レボグルコサンは初夏・初春に大陸からの影響, 夏季から初冬にかけて地域の産業活動からの影響を受けていると考えられた。

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

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

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 $2.5\mu\text{m}$ 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。本県では平成21年度からPM2.5の質量濃度を連続測定しているが, 環境基準を超過している状況が続いている。

PM2.5の削減対策を進めるためにはPM2.5及びその前駆物質の大気中の挙動等に関する知見や, 発生源の特定が必要不可欠であるが, その知見は十分でない。このため本県ではこれまでに, 質量濃度に加えイオン成分, 無機元素成分, 炭素成分 (一部) 及び多環芳香族炭化水素類 (以下「PAHs」という。) の成分分析を実施し報告した^{1,4)}。

従来の知見を踏まえ, より詳細なPM2.5の科学的知見を集積するため, 今回はGC/MSによる分析が可能な⁵⁾レボグルコサン及びジカルボン酸についてPAHsとの同時分析を検討し, 平成23年度に県内で採取した試料についてこれらの分析を実施し, 知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。PAHsについては, 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⁶⁾」 (以下「暫定マニュアル」という。) に示す19物

質に7物質を加えた26物質を調査対象物質とし, 特定の発生源に関する情報を得られるレボグルコサンと, PAHsからの酸化分解による二次生成が主な生成過程であるジカルボン酸類7物質を調査対象物質とした。

2.2 試薬

PAHsの標準物質は, 第7報⁴⁾に記載している試薬を用いた。レボグルコサンとジカルボン酸類の標準物質及び内部標準物質は全てSUPELCO社製を用いた。ジクロロメタン及びヘキサンは残留農薬・PCB試験用, シリル化試薬は和光純薬社製のN, O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) +10%trimethylchlorosilane (TMCS), シリカゲルカートリッジはSUPELCO社製のLC-Si (1g/6mL) を用いた。

2.3 調査地点及び試料採取方法

調査地点を図1に示す。バックグラウンドとして総社一般環境大気測定局 (以下「総社局」という。) を, 移動発生源として長津自動車排出ガス測定局 (以下「長津局」という。) を選定した。総社局周辺は住宅地で, 公園内に立地している。測定地点から約1km離れた周囲には住宅地を囲むように田園が広がっている。長津局は県内で最も交通量の多い国道2号線と瀬戸中央自動車道が交わる幹線道路

沿線に設置しているが、周辺には田園もある。

本調査では、平成23年5月から平成24年2月を6時期に分けて各4日間、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96検体を得た(表2)。質量濃度、イオン成分、無機元素成分の詳細は第8報⁷⁾に記載している。採取した試料は24時間、20℃、湿度35%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℃で保存した。保存後のろ紙を常温に戻し、カットしたものを分析に供した。

2.4 装置及び測定条件

GC/MS分析は表3に示す測定条件により行った。保持時間及びモニターイオンは表1に示す。定量は内部標準法により行い、PAHsは調査対象物質のd体または保持時間が近い物質のd体をサロゲート内部標準物質とし、レボグルコサン及びジカルボン酸類はcis-ketopinic acidをサロゲート内部標準物質として用いた。

2.5 前処理操作

2.5-1 PAHsの前処理操作

褐色の共栓沈澱管にろ紙を小さく刻み入れ、サロゲート内部標準物質をろ紙に添加した。共栓沈澱管に2mLのジクロロメタンを加え、氷浴中で20分間超音波抽出した。抽出操作を2回繰り返し、合わせた抽出液を50mLのナス型フラスコに移した。抽出液に5~10mLのn-ヘキサンを加えロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮した。n-ヘキサン添加と濃縮操作を2~3回繰り返し、最終的に1mL以下のn-ヘキサン溶液にした。10mLのn-ヘキサンでコンディショニングしたシリカゲルカートリッジにn-ヘキサン溶液を負荷し、10%ジクロロメタン/ヘキサン10mLで溶出させた。この時、負荷液も回収した。溶出液を窒素ガスで0.1mL以下まで濃縮した。これにシリンジスパイク用の内部標準物質(p-Terphenyl)を添加し、n-ヘキサンで0.2mLに定容し、GC/MS測定用試料とした。

表1 調査対象物質

物質名	略称	環数	保持時間(分)	定量イオン(m/z)	参照イオン(m/z)	内部標準物質(サロゲート)
Acenaphthylene	Acy	3	10.5	152	153	Ace-d ₁₀
Acenaphthene	Ace	3	10.8	153	154	Ace-d ₁₀
Fluorene	Fle	3	12.1	166	165	Ace-d ₁₀
Phenanthrene	Phe	3	15.5	178	176	Phe-d ₁₀
Anthracene	Ant	3	15.5	178	176	Phe-d ₁₀
Fluoranthene	Fla	4	19.4	202	200	Fla-d ₁₀
Pyrene	Pyr	4	20.4	202	200	Fla-d ₁₀
o-Terphenyl	o-T	3	16.9	230	229	Fla-d ₁₀
m-Terphenyl	m-T	3	20.3	230	229	Fla-d ₁₀
p-Terphenyl	p-T	3	20.9	230	229	Fla-d ₁₀
Benz[a]anthracene	BaA	4	24.4	228	226	BaA-d ₁₂
Chrysene	Chr	4	24.7	228	226	Chr-d ₁₂
Triphenylene	Tri	4	24.7	228	226	Chr-d ₁₂
Benzo[b]fluoranthene	BbF	5	28.0	252	253	BkF-d ₁₂
Benzo[k]fluoranthene	BkF	5	28.0	252	253	BkF-d ₁₂
Benzo[e]pyrene	BeP	5	29.0	252	253	BeP-d ₁₂
Benzo[a]pyrene	BaP	5	29.2	252	253	BeP-d ₁₂
Perylene	Per	5	29.6	252	253	BeP-d ₁₂
Dibenz[a,c]anthracene	DcA	5	32.1	278	276	IcP-d ₁₂
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcP	6	32.2	276	278	IcP-d ₁₂
Dibenz[a,h]anthracene	DhA	5	32.2	278	276	IcP-d ₁₂
Benzo[b]chrysene	BbC	5	32.5	278	276	BgP-d ₁₂
Picene	Pic	5	32.7	278	276	BgP-d ₁₂
Benzo[ghi]perylene	BgP	6	32.9	276	278	BgP-d ₁₂
Dibenzo[a,e]pyrene	DaP	6	35.6	302	304	Cor-d ₁₂
Coronene	Cor	7	35.6	300	301	Cor-d ₁₂
Levoglucosan			11.4	333	73	cis-keteopinic acid
Malonic acid			6.0	233	248	cis-keteopinic acid
Succinic acid			6.9	248	262	cis-keteopinic acid
Glutaric acid			7.8	261	262	cis-keteopinic acid
Adipic acid			9.0	275	217	cis-keteopinic acid
Pimelic acid			10.2	289	217	cis-keteopinic acid
Suberic acid			11.4	303	139	cis-keteopinic acid
Azelaic acid			12.7	217	273	cis-keteopinic acid

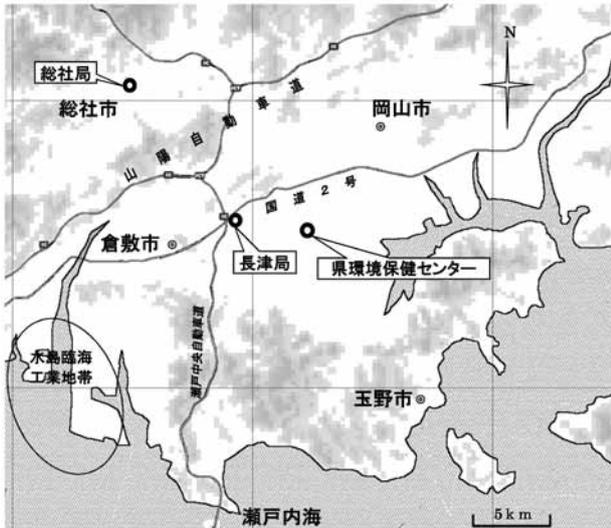


図1 調査地点

表2 試料採取期間

採取場所: 総社局, 長津局

時期	期間	検体数
初夏	H23/ 5/16 (月) - 5/20 (金)	4
夏季	H23/ 8/ 8 (月) - 8/12 (金)	4
秋季	H23/10/17 (月) -10/21 (金)	4
初冬	H23/11/28 (月) -12/ 2 (金)	4
冬季	H24/ 1/16 (月) - 1/20 (金)	4
初春	H24/ 2/20 (月) - 2/24 (金)	4
合計		24

総社局: 午前11時~翌日午前10時までの23時間捕集
 長津局: 午前10時~翌日午前 9時までの23時間捕集

表3 GC/MSの測定条件

装置	: Agilent6890(GC), JMS-AMsun(MS)
使用カラム	: DB-17HT 30m × 0.320mm, 0.15 μ m (J&W)
キャリアーガス	: ヘリウム (1.8mL/min)
カラム温度	: 50°C (2min) -20°C/min-120°C (0min) -7°C/min-310°C (0min) -20°C/min-340°C (5min)
注入方法	: スプリットレス
注入口温度	: 280°C
注入量	: 1 μ L
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 240°C
イオン化法	: EI法
イオン化電圧	: 70eV
イオン化電流	: 300 μ A
検出器電圧	: 700V
検出モード	: SIM

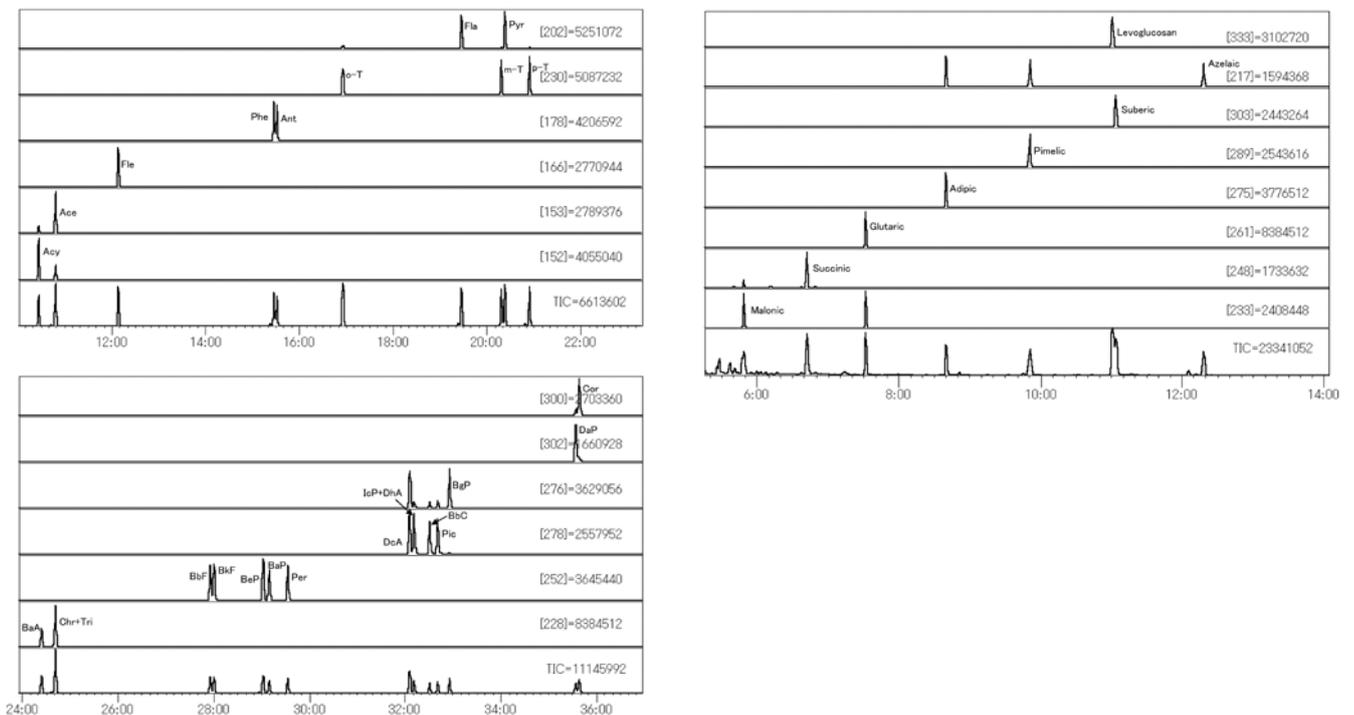


図2 標準物質のクロマトグラム

2.5-2 レボグルコサン及びジカルボン酸の前処理操作

PAHsと同様にジクロロメタン抽出までを行い、抽出液をリアクションバイアルに移しながら親水性テフロン製シリンジフィルタでろ過した。抽出液を乾燥窒素気流下でほぼ乾固させ、ジクロロメタン/ヘキサン（1：1）混合液を50 μ L、シリル化試薬50 μ Lを添加し、テフロンテープを巻いて密封し、75 $^{\circ}$ Cの恒温器で2.5時間シリル化反応を行った。この反応液にシリンジスパイク用の内部標準物質（p-Terphenyl）を添加し、n-ヘキサンで0.2mLに定容し、GC/MS測定用試料とした。

3. 結果及び考察

3.1 分析法の検討結果及び考察

3.1-1 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。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、これら以外は全て相互に分離できた。

この結果から、PAHsとレボグルコサン及びジカルボン酸類は同じGCカラム、測定条件で同時測定が可能であることが判明した。

3.1-2 同時分析法の検討

3.1-1の知見を踏まえ、これらの同時分析を検討した。同時分析により、前処理作業の簡略化だけでなく、試料ろ紙の使用量を倍にできるため感度を2倍に上げることができる。レボグルコサン及びジカルボン酸類は極性があるため、シリカゲルカートリッジでのクリーンアップはシリル化により極性を下げた後に行うべきと考え、抽出・ろ過後の試料をシリル化し、反応液をシリカゲルカートリッジに負荷した。溶離液は、0, 10, 20, 50, 100%ジクロロメタン/ヘキサン溶液について検討した。

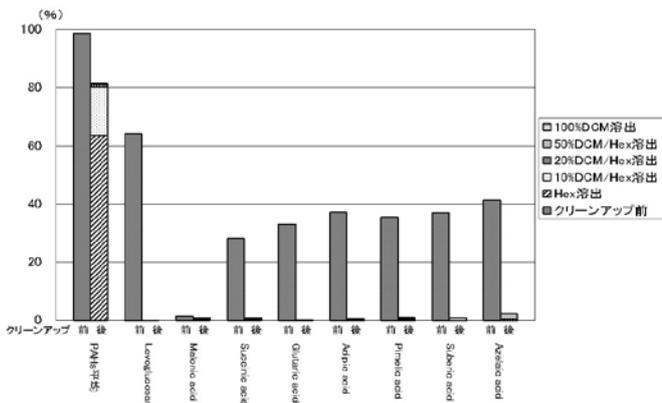


図3 前処理方法の検討結果

溶出試験結果はシリンジスパイクを内部標準物質として回収率を求め、図3に示す。各物質2本ずつの棒グラフを示し、左側にシリカゲルカートリッジに負荷する前の回収率、右側に溶出液中の回収率を示した。PAHsについては、全物質の平均の回収率を示している。PAHsはヘキサンで約60%、10%ジクロロメタン/ヘキサンまでの溶離液で約80%の回収率があったが、レボグルコサン及びジカルボン酸類についてはほとんど溶出しなかった。溶離液をジクロロメタンからアセトンに変えて同様の溶出試験も行ったが、クリーンアップ効果が失われ、レボグルコサン、ジカルボン酸類ともに溶出しなかった。なお、PAHsはヘキサンで約60%の回収率があることから、負荷液も回収することにした。

これらの結果から、PAHsの分析とレボグルコサン及びジカルボン酸の同時分析は不可能と判断し、分析は別々に行った。

3.1-3 検出下限値及び定量下限値

検出下限値及び定量下限値を表4に示す。検出下限値はPAHsで0.005~0.174ng/m³、レボグルコサンで0.127ng/m³、ジカルボン酸類で0.219~0.853ng/m³であり、定量下限値はPAHsで0.016~0.579ng/m³、レボグルコサンで0.423ng/m³、ジカルボン酸類で0.729~2.842ng/m³であった。

3.1-4 添加回収試験結果

大気粒子中の他成分との相互作用等を考慮するため、ブランコ紙での添加回収（n=2）と環境大気捕集ろ紙での添加回収（n=2）を行った。結果を表4に示す。PAHsは87~100%の回収率、レボグルコサンは88%の回収率、ジカルボン酸類は7~100%の回収率があった。ジカルボン酸については、定量下限値が高く、回収率もあまり良くなかったため、分析法をさらに検討することとした。

3.1-5 サロゲート内標準物質の回収率

サロゲート内標準物質の回収率を表4に示す。標準試料中のシリンジスパイク内標準のサロゲート内標準に対する量の比とピーク強度を用いて相対感度係数（RRFss）を算出し、このRRFssと試料中のシリンジスパイク内標準のピーク強度と内標準のピーク強度の比を用いてサロゲート内標準の回収率を求めた。PAHsは調査対象物質のd体、レボグルコサンはcis-ketopinic acidの回収率を示している。PAHsは60~100%の回収率があり、レボグルコサンは62%の回収率であった。

表4 測定結果

物質名	検出下限値 (ng/m ³)	定量下限値 (ng/m ³)	添加回収試験 (%)	サロゲート回収率 (%)	インパクターオイル試験結果 ng/10 μ Lオイル
Acy	0.021	0.069	100	—	0.549
Ace	0.171	0.571	95	60	0.306
Fle	0.174	0.579	100	—	0.560
Phe	0.086	0.285	92	77	1.752
Ant	0.018	0.059	100	—	0.039
Fla	0.056	0.187	89	100	0.188
Pyr	0.044	0.147	88	—	0.236
o-T	0.007	0.025	87	—	0.128
m-T	0.017	0.055	100	—	0.060
p-T	0.005	0.018	100	—	0.379
BaA	0.009	0.032	90	100	0.040
Chr+Tri	0.005	0.016	89	100	0.035
BbF	0.008	0.027	100	—	×
BkF	0.005	0.017	94	100	×
BeP	0.012	0.039	92	100	×
BaP	0.010	0.033	99	—	×
Per	0.023	0.076	100	—	×
DcA	0.010	0.034	97	—	ND
IcP+DhA	0.009	0.029	100	100	0.014
BbC	0.009	0.031	100	—	0.053
Pic	0.010	0.033	100	—	0.027
BgP	0.006	0.020	91	100	0.013
DaP	0.034	0.113	100	—	ND
Cor	0.008	0.027	100	—	ND
Levogluconan	0.127	0.423	88	62	ND
Malonic acid	0.294	0.979	7	—	ND
Succinic acid	0.853	2.842	49	—	ND
Glutaric acid	0.295	0.984	72	—	ND
Adipic acid	0.617	2.057	66	—	ND
Pimelic acid	0.219	0.729	83	—	ND
Suberic acid	0.416	1.387	92	—	ND
Azelaic acid	0.758	2.527	100	—	ND

×:妨害ピークにより分析が困難な物質

3.1-6 オイルインパクターの影響評価

PM2.5サンプラーは分粒部分にインパクター方式を採用した装置を使用している。インパクター部分には、粗大粒子の再飛散を防止するため、オイルを浸透させたフィルターを装着している。このインパクターオイルの影響を評価するため、ブランクろ紙に直接インパクターオイルを10 μ L添加したものをサンプルと同様に分析した。この結果を表4に示す。表中の×印は、妨害ピークにより分析が困難な物質である。PAHsでは多少影響があったが、レボグルコサンとジカルボン酸類では影響はなかった。実際の試料で、妨害ピークにより分析困難となる物質はなく、通常の採取で影響がでる程のインパクターオイルが付着することないと考えられるが、平成24年度以降のサンプリングにはインパクターオイルを含浸させたフィルターを使用せず試料捕集を行うとともに、再飛散を防止するためインパクター部分の清掃を徹底することとした。

3.2 測定結果及び考察

3.2-1 PM2.5及びSPM中の対象物質濃度

PM2.5とSPM中のPAHsの結果を図4に示す。上段は絶

対量のグラフ、下段は全量を100としたときの各々の物質の割合を示す。総社局及び長津局いずれも平均的にBenzo

(b) fluorantheneが最も多く、次いでFluoranthene, Benzo (a) pyreneが多かった。また、PAHsの絶対量が変化しても各々の物質の相対的な割合はほぼ同じであることから、3環以上のPAHsでは生成過程や大気中での挙動が似ていると考えられる。PM2.5とSPMに含まれるPAHsの総量は2測定局ともほぼ同じであったが、総社局は初夏と初春に多く、長津は夏季と初冬が多かった。

PM2.5質量濃度との相関を図5に示す。弱い正の相関が見られたが、含有量も微量であることから、PM2.5質量濃度にはあまり寄与していないと考えられる。

PM2.5とSPM中のレボグルコサン濃度の経日変化を図6に示す。秋季から冬季にかけて、レボグルコサンの濃度が高く、PM2.5の質量濃度と同じ挙動を示している。レボグルコサンはバイオマス燃焼指標物質であり、特にボイラー(木くず)、野焼き、喫煙所、地下街において顕著に検出されることが知られている⁸⁾。秋季から冬季にかけてのみ高濃度となり、PM2.5の質量濃度と同じ挙動を示している。このことから、この季節でのPM2.5の質量濃度には周

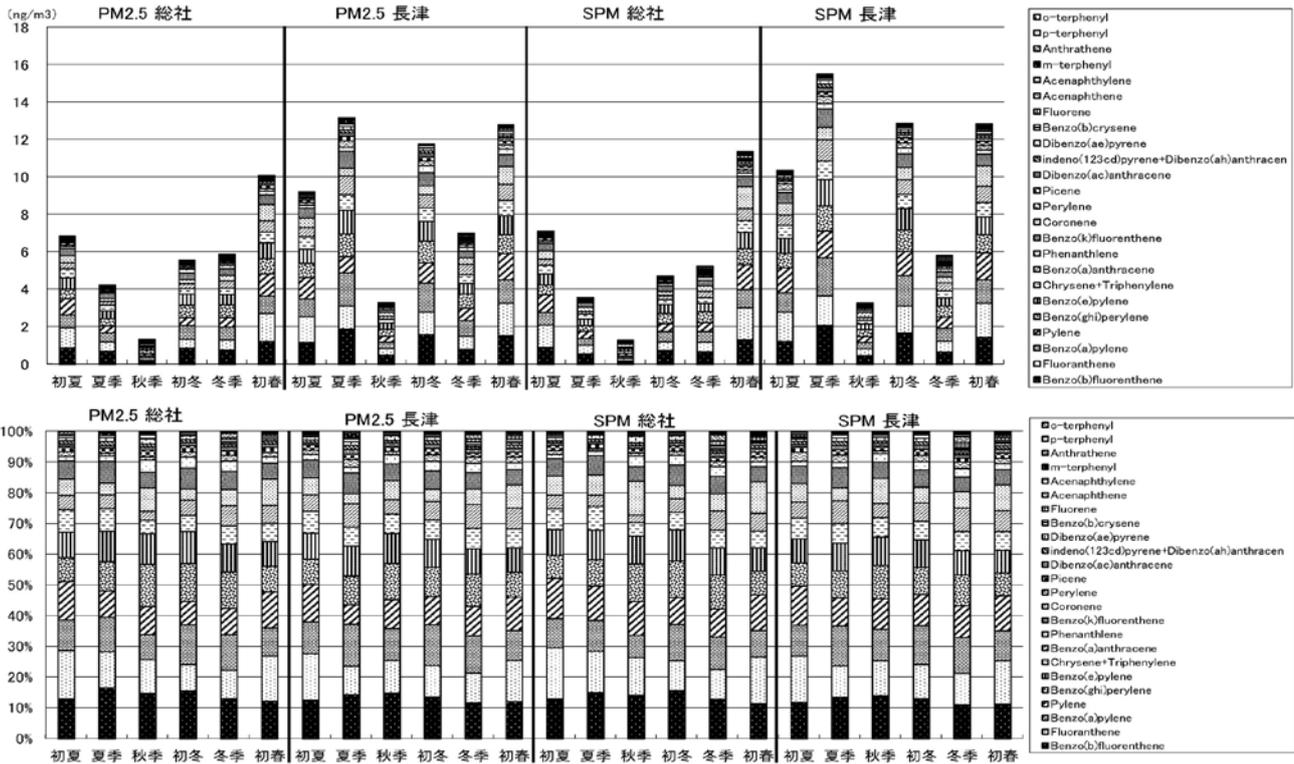


図4 PM2.5及びSPM中のPAHs濃度

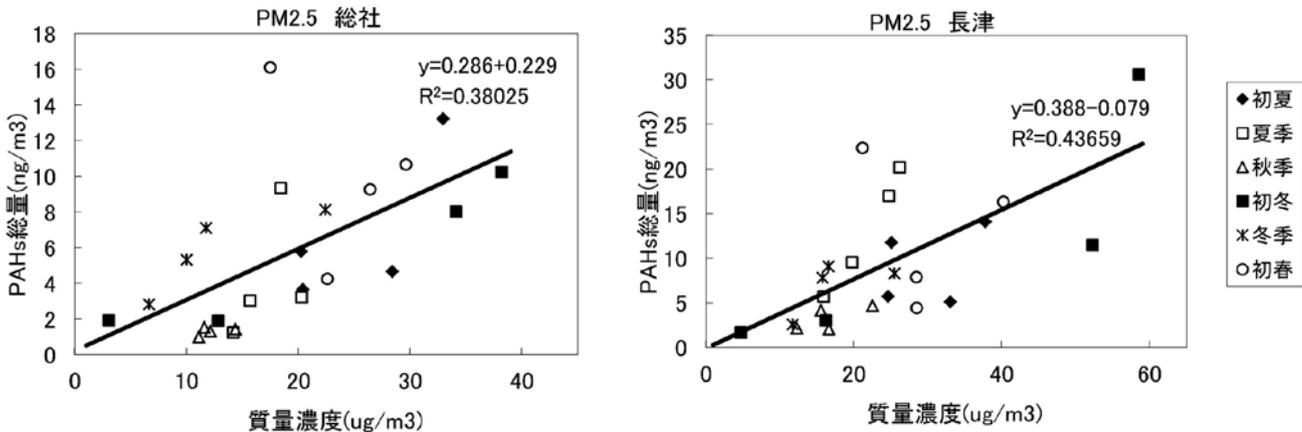


図5 PM2.5質量濃度とPAHs総量の相関関係

辺地域において秋季から冬季に実施されるワラ焼き作業などの野焼きが大きく寄与していると考えられる。

3.2-2 HYSPLIT Modelを用いた後方流跡線解析

総社局と長津局のレボグルコサン及び今回対象とした全てのPAHsが似た挙動を示したことから、測定地点近隣の局所的な発生源の影響だけでなく、他地点からの移流影響などの広域的な影響が各成分に影響していることが考えられる。このため、採取期間中の後方流跡線結果 (NOAA HYSPLIT Model) から広域的な影響について検討した。採取期間中の高濃度出現時の後方流跡線を図7に示す。

初夏と初春の調査期間中、移動性高気圧が西から東に通

過しており、これによって図7に示すように中国大陸を経由する気塊が測定地点に流れていた。このことから初春から初夏にかけてのPAHsの高濃度発現には大陸からの移流の影響を受けている可能性も示唆された。

夏季の調査期間中は広く高気圧に覆われており、南側からの移流が認められた。長津局のみでPAHsの高濃度が見られたことも踏まえると、これは局所的な汚染と考えられる。秋季は、レボグルコサンが低濃度であったこと、採取期間中に南西からの風が卓越していたことから、移動発生源や水島工業地帯等の固定発生源の影響を受けているのではないかと考えられる。

一方、初冬は日本付近を漂った気塊が測定地点に流れ

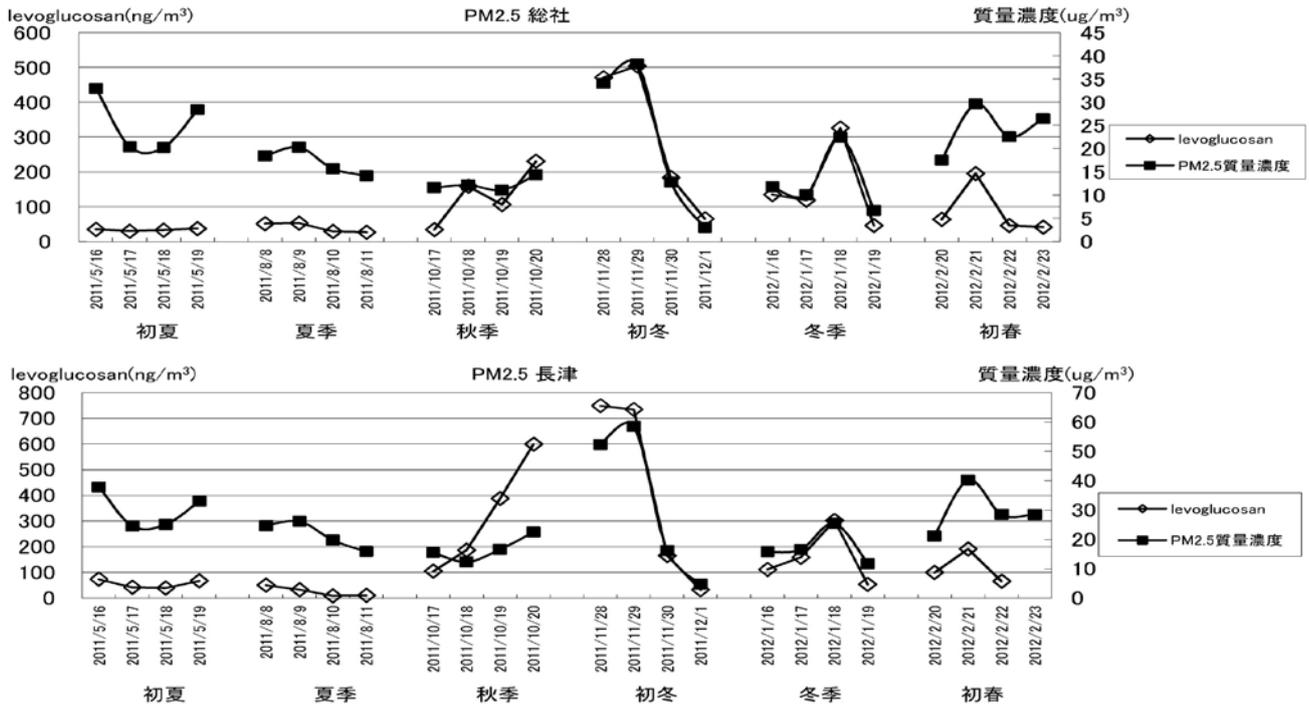


図6 レボグルコサン濃度の経日変化

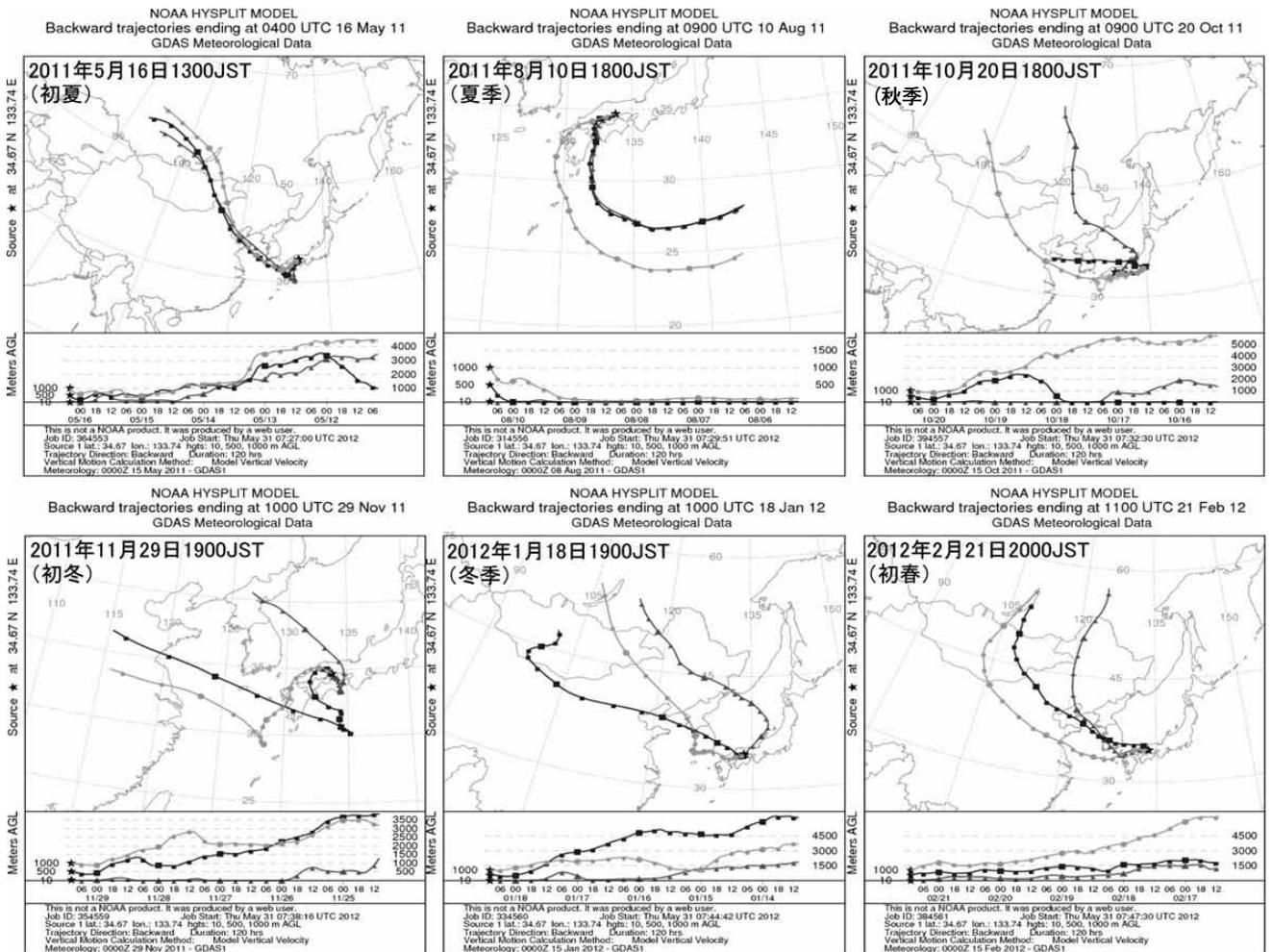


図7 採取期間中の後方流跡線 (NOAA) 結果

ていたこと、及びレボグルコサンが高濃度であったことから、周辺地域で季節的に盛んなワラ焼きによる局所的な影響を大きく受けていると考えられた。

4. まとめ

総社局及び長津局で延べ24日間PM2.5及びSPMを捕集し、PAHs、レボグルコサン及びジカルボン酸の分析法の検討、測定を行ったところ次に示す結果を得た。

- 1) レボグルコサン及びジカルボン酸類とPAHsはGC/MSにより同時測定が可能であることが判明した。
- 2) PAHsとレボグルコサン、ジカルボン酸類の同時分析を試みたが、シリル化の後のクリーンアップでレボグルコサンとジカルボン酸を回収することができなかつたため、同時分析は不可能であった。
- 3) 検出下限値及び添加回収試験の結果から、PAHsとレボグルコサンについては分析可能であったが、ジカルボン酸類については、検出下限値が高く、回収率が悪いものもあり、測定が困難だったことから今後さらなる検討が必要である。
- 4) 分粒装置のインパクターオイルは実際の測定には影響がほとんどないと考えられた。
- 5) PM2.5及びSPM中のPAHsとレボグルコサンの測定結果から、初夏と初春には大陸からの影響も受けている可能性が示唆されたが、夏季や初冬には地域の環境から局所的な影響を受けていると考えられた。
- 6) PM2.5削減対策を進めるためには、より詳細な発生源情報や大気中での挙動等の知見が必要であることから、レセプターモデル等での解析も必要となる。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 林隆義, 中桐未知代, 野村茂, 小川登, 片岡敏夫, 中桐基晴: 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35, 1-7, 2011
- 4) 中桐未知代, 吉岡敏行, 林隆義, 野村茂, 中桐基晴: 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35, 9-18, 2011

5) Kimiyo Kumagai (2010) : Determination of Dicarboxylic Acid and Levoglucosan in Fine Particles in the Kanto Plain, Japan, for Source Apportionment of Organic Aerosols, Aerosol and Air Quality Research, 10 : 282-291

6) 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>

7) 林隆義, 中桐未知代, 野村茂, 小川登, 深見武史, 中桐基晴: 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36, 2012

8) 東京都: PM2.5等のレボグルコサン分析に関する研究, http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/05_levo.pdf