

大気粉じん中のベンゾ(a)ピレン濃度とその推定(第2報)

Benzo(a) Pyrene Concentration of Airborne Particulates and its Estimation (II)

江角 光典

要 旨

浮遊粒子状物質(SPM)自動測定機の計測後の捕集粉じんを用い、冬季および夏季に2日間連続してベンゾ(a)ピレン(BaP)濃度の1時間値を測定した。BaP濃度はNO_x、SPM、SO₂等の他の大気汚染質に比較し冬季に高濃度を示し、各期間内の時間変動も顕著であった。重回帰分析により、SPM濃度、気温およびオキシダント濃度の3要素を説明変量とするBaP濃度の推定を行ったところ、冬季においては有意性を認めたが、夏季においては認められなかった。この原因について、主因子法に基づく因子分析を援用した結果、夏季においては風速、気温の寄与が支配的であるため、SPM濃度等との関連が抽出できないものと推測された。

1 緒 言

BaPは、強力な発ガン性と広範な環境分布を持つ汚染質として、化学発ガン研究の当初から注目されてきた物質である。近年、都市部では肺ガンが増加傾向にあるといわれ^{1,2)}、BaPの汚染機構の解明や、BaP濃度の推定は、極めて意義深いものといえる。

大気粉じん中のBaPについては、地域分布や関連汚染質との相関性を報告した例^{3,4)}がいくつかあり、著者も前報⁵⁾において、大気粉じん中のBaPは90%以上が7μm以下の微粒子に存在すること、BaP濃度は短期的には粉じん濃度と正の相関が認められ、長期的には気温およびオキシダント濃度と負の相関が認められること、などを報告した。また、BaP濃度の推定に関しては、Butlerら⁶⁾の統計モデルがあり、著者も粉じん濃度、気温、オキシダント濃度の3要素を説明変量とする重回帰予測式⁵⁾を作成し、その有用性を確認している。

しかしながら、これら大気中BaP濃度の測定は、一般にH・Vエアサンプラーによる24時間程度の採取過程を経ることが多く、気象要素や他の大気汚染質との関連を解明するには、時間分解能が不整合となるなど困難な点が見られる。そこで著者は、常時監視局のSPM自動測定機(ベータ線吸収型)の計測後の捕集粉じんが利用されないままであることに着目し、これをBaP濃度の1時間値を測定する試料とすることに

した。

本報では、BaP濃度の1時間値を集積し、冬季および夏季における時間変動を考察すると共に、前報⁵⁾で報告した知見を基に、重回帰分析および因子分析の手法を適用し、SPM濃度、オキシダント濃度、気温等の関連要素との解明を試みた。

2 調査方法

2・1 SPM試料の採取地点と採取方法

SPMの採取地点は、埼玉県戸田蕨保健所(戸田市上戸田稲荷木)敷地中央の戸田蕨常時監視局である。SPM試料は、ベータ線吸収型浮遊粒子状物質自動測定機(柴田化学製BAM-101型)の計測後の捕集粉じんを用いた。自動測定機の採取条件は、吸引空気量15ℓ/min、採取時間55min、採取面積0.64cm²、ろ紙はガラス繊維ろ紙(ミリポアAP-20)である。

また、BaP濃度の解析に使用したSPM濃度、NO_x濃度、SO₂濃度、気温等の測定値は、同局の同時測定データである。

2・2 調査期間

SPMの採取時期は冬季と夏季に分け、それぞれ2日間連続して、BaP濃度の1時間値を測定した。日程は次のとおりである。

冬季	S.60.12/13.0時から12/14.24時の2日間(n=48)
夏季	S.60.8/13.0時から8/14.24時の2日間(n=48)

2・3 BaPの分析方法

試料ろ紙の捕集部を、12φのベルトポンチで打ち抜き、真空昇華法⁷⁾にしたがい、多環芳香族炭化水素(PAH)を抽出した。試料フラスコはSPM捕集部用に内径19φの球形ガラスフラスコを使用し、真空昇華装置の作動条件は、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 減圧下、300℃、30 minである。

PAH抽出物からのBaPの分離は、充填剤HITACHI#3057のセミマイクロカラム(1.2mm i. d. × 150mm)を装着した高速液体クロマトグラフ(日立655-15型)を用い、移動相アセトニトリル-水(85:15, V/V)、流速110μl/minの条件で行った。検出は励起波長295nm、蛍光波長410nmに設定した蛍光分光光度計を用いた。

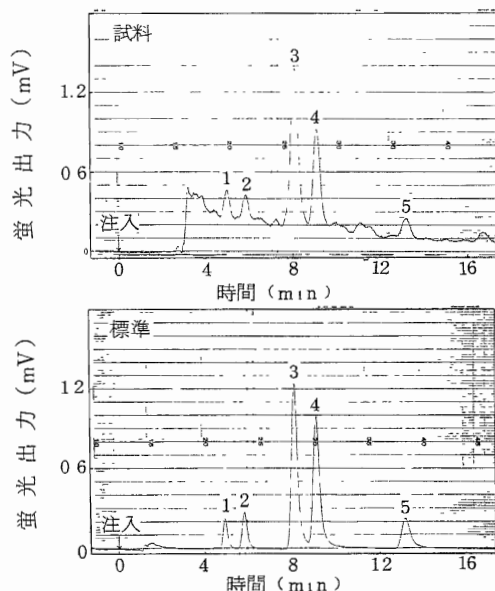


図1 SPM試料中PAHと標準PAHの高速液体クロマトグラム
1=ペレン；2=クリセン；3=ベンゾ(k)フルオランテン 4=ベンゾ(a)ピレン；5=ベンゾ(ghi)ペリレン

図1に、SPM試料中PAHと標準PAHの高速液体クロマトグラムを示す。PAHの分離状態は良好であり、BaPのピークは蛍光スペクトル法により、同

一物質と確認した。

3 調査結果および考察

3・1 BaP濃度の時間変動

冬季と夏季に2日間連続して測定したBaP濃度の変動を図2に示す。同時に示したNOx、SO2、SPMの各濃度の変動は、同時期の常時監視局のデータである。

BaPの濃度範囲は冬季と夏季それぞれ0.39~18.6 ng/m³と0.18~7.9 ng/m³となり、平均値は5.2 ng/m³と1.3 ng/m³であった。冬季のBaP濃度は夏季を上回り、その比率はSPM、NOx、SO2の各濃度より大きい。またBaP濃度の変動幅は、変動係数が冬季0.82、夏季1.2となり、他の大気汚染質に比較し顕著であった。BaP濃度が夏季より冬季に高く濃度変動が著しいことは、田畑ら⁸⁾による経日変動等の調査で明示されているが、今回の調査では、時間値レベルでも類似の傾向にあることが確認された。

BaPの発生源は通常、燃焼施設や自動車等であるといわれ⁹⁾、時間値レベルでのこのような変動の大きさは、発生量の増減や風向、風速等の気象の変化を鋭敏に反映しているものと推定できる。

3・2 重回帰予測式によるBaP濃度の推定

粉じん中のBaP濃度を推定した報告例に、Butlerら⁶⁾の風速と気温を説明変量とする重回帰式があるが、著者はBaPが昇華性で、オゾンとの反応性が高いことを考慮し、重回帰式の説明変量にSPM濃度、気温、オキシダント濃度を用いる、(1)式を前報⁵⁾において提示した。

$$C_{BaP} = a_0 + a_1 P - a_2 T - a_3 O_x \dots\dots(1)$$

- ここに C_{BaP}: 粉じん中のBaP濃度 (ng/m³)
- P : SPM濃度 (μg/m³)
- T : 気温 (℃)
- O_x: オキシダント濃度 (ppb)
- a₀: 回帰切片
- a₁, a₂, a₃: 偏回帰係数

そして調査結果の回帰から(2)式が得られている。

$$C_{BaP} = 4.01 + 0.054 P - 0.18 T - 0.027 O_x \dots\dots(2)$$

本報では、(2)式に本調査で得られたSPM濃度、気

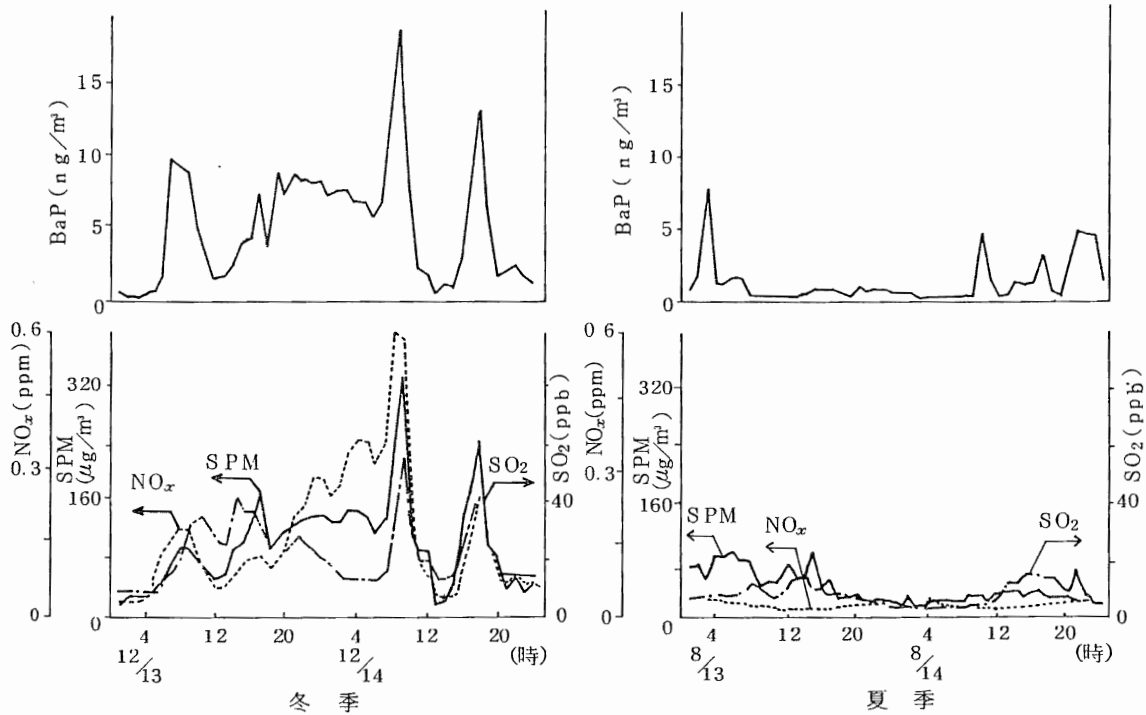


図2 BaP濃度とNOx、SO₂、SPMの各濃度の変動

温、オキシダント濃度の1時間値を入力し、時間値でのBaP濃度の整合性を検討した。

BaP濃度の推定値と測定値の関係は、図3に示すとおりである。冬季は相関係数 $R=0.81$ 、傾き $M=0.97$

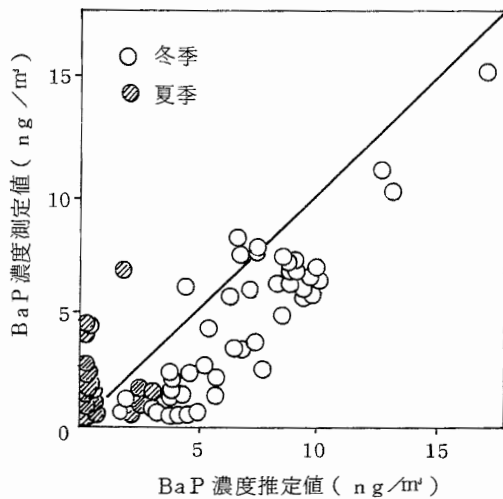


図3 BaP濃度推定値と測定値の関係

と良好であるが、夏季では $R=0.20$ となり、推定値と測定値の整合性は認められない。そこで、新たに本調査のデータ独自で、冬季夏季別に重回帰式を作成したところ、次のようになった。

冬季

$$C_{BaP} = 1.46 + 0.052 P - 0.19 T - 0.038 O_x \dots (3)$$

自由度修正済相関係数： $R' = 0.81$

夏季

$$C_{BaP} = -3.95 + 0.016 P + 0.19 T - 0.056 O_x \dots (4)$$

自由度修正済相関係数： $R' = 0.30$

(3)式においては、 $R' = 0.81$ となり、切片、各偏回帰係数とも(2)式と近似しており、この重回帰式が時間値レベルにおいても有意性を維持することは明らかである。一方、(4)式では $R' = 0.30$ と極めて低く、切片、各偏回帰係数も(2)式と隔絶している。したがって、夏季の時間値レベルでは、重回帰式が不適応であることがわかる。

ここで、(2)式においてBaP濃度に対する寄与が大である⁵⁾SPM濃度について、BaP濃度測定値との散布図を図4に示す。冬季は相関性があり($R=0.78$)、

夏季は認められない($R=0.10$)。夏季の時間値に対し(2)式が適用できない原因に、BaP濃度とSPM濃度に相関性がないことが指摘される。

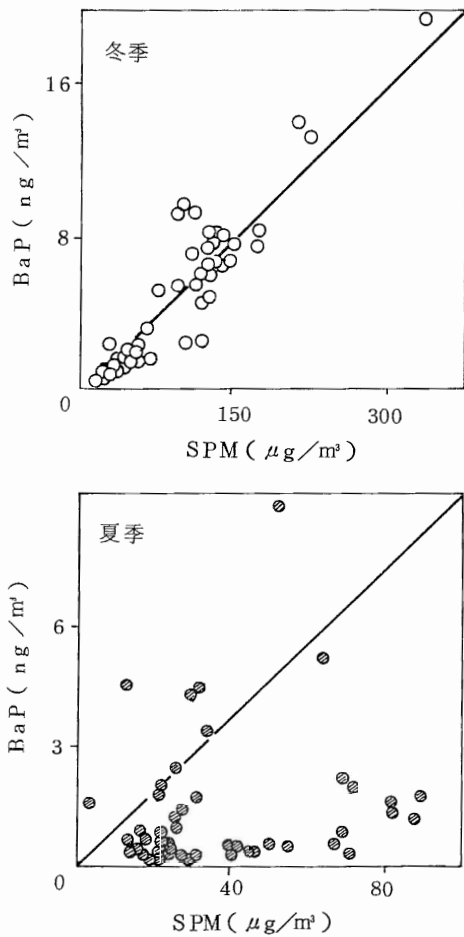


図4 SPM濃度とBaP濃度の関係

3.3 BaP濃度の因子分析

前項の検討の結果、夏季にBaP濃度とSPM濃度に相関性がなく、1時間値では重回帰予測式による推定が困難なことが明らかになったので、ここに因子分析法を援用し、BaP濃度がどのような因子により変動するかを解析する。因子分析は多数の変動要因によって総合的に表われる現象を、より少数の共通因子で説明しようとする解析手法であり、観測変量や観測対象における各因子の計量的考察をも意図するもので、すでに、大気中の種々の汚染要因や炭化水素の光化学反応性の解明などに適用され^{10, 11)}、新しい知見が報告さ

れている。

ここでは、因子分析の観測変量に大気汚染質のBaP、SPM、SO₂、NO_x、O_xと気象要素の風速、気温を用い、主因子法¹³⁾に基づく因子分析を行った。

因子分析に入力した相関行列を表1に示す。対角成分は重相関係数法による共通度の推定値である。

主因子法によって得られた初期因子解を表2に示す。初期因子解における a_1 、 a_2 因子の寄与は大きく、冬季、夏季とも累積寄与率が70%を超えた。また、 a_3 因子までの3因子を抽出した場合の累積寄与率は、冬季93.5%、夏季93.8%となり、因子解は3因子の抽出で全体の変動を良く説明するものと考えられる。

次に、因子数を3として、バリマックス法により最終解を求め、具体的な因子軸の解釈を行った。因子軸回転後の最終解を表3に、また因子軸回転後の a'_1 、 a'_2 因子に対する因子負荷量を図5に示す。

冬季の a'_1 因子はSO₂、SPM、BaPの大気汚染質に対し大きな正の因子負荷量を与え、また風速に対し負の因子負荷量を与えている。したがって、 a'_1 因子は大気汚染質の因子と推測される。 a'_2 因子は気温、風速に対して大きな正の因子負荷量を与えており、気象の因子と考えられる。 a'_3 因子は寄与は小さく、オキ

表1 変量の相関行列及び共通度

冬季							
	BaP	SPM	SO ₂	NO _x	O _x	TemP	Ws
BaP	0.70	0.78	0.48	0.73	0.15	-0.31	-0.26
SPM		0.89	0.64	0.84	0.25	-0.16	-0.27
SO ₂			0.74	0.30	0.10	0.35	-0.04
NO _x				0.89	0.45	-0.45	-0.37
O _x					0.41	-0.03	0.07
TemP						0.77	0.43
Ws							0.62

夏季							
	BaP	SPM	SO ₂	NO _x	O _x	TemP	Ws
BaP	0.13	0.10	-0.06	0.09	-0.21	-0.14	-0.02
SPM		0.77	0.30	0.68	0.25	0.03	-0.36
SO ₂			0.69	-0.11	0.62	0.73	0.43
NO _x				0.84	-0.36	-0.54	-0.68
O _x					0.85	0.87	0.36
TemP						0.90	0.31
Ws							0.63

シダントとNOxの固有因子とみられる。BaPはSO₂、SPMと共に最も寄与率の高いa₁'因子に負荷を持ち、冬季はこれら大気汚染質が主要な因子であることがわかる。また、BaPは風速、気温と対極に位置しており、BaPが主にSPMに担持されて浮遊し昇華性等のため気温により濃度変動する現象が示唆される。

表2 主因子法による初期因子解

冬季			
項目	因子負荷量		
	a ₁	a ₂	a ₃
BaP	0.811	0.155	0.100
SPM	0.917	0.429	0.111
SO ₂	0.497	0.723	0.646
NOx	0.921	-0.129	-0.485
Ox	0.301	0.138	-0.582
Temp	-0.417	0.875	-0.052
Ws	-0.445	0.677	-0.688
固有値	3.06	1.99	1.49
寄与率(%)	43.7	28.5	21.3
累積寄与率(%)	43.7	72.2	93.5

夏季			
項目	因子負荷量		
	a ₁	a ₂	a ₃
BaP	0.150	0.001	0.263
SPM	0.134	-0.856	0.179
SO ₂	-0.666	-0.570	0.595
NOx	0.677	-0.766	0.412
Ox	-0.809	-0.518	-0.639
Temp	-0.954	-0.292	-0.094
Ws	-0.705	0.446	0.570
固有値	3.03	2.20	1.37
寄与率(%)	42.9	31.4	19.5
累積寄与率(%)	42.9	74.3	93.8

一方、夏季は風速と気温がひとつの群を成しており、第1因子のa₁'は気象の因子と解釈される。a₂'因子はSPMとNOxに対し、大きな負の因子負荷量を与え、風速に対し正の因子負荷量を与えている。したがって、a₂'因子は大気汚染質の因子と推測さ

表3 因子軸回転後の最終解

冬季					
因子負荷量					
	a ₁ '		a ₂ '		a ₃ '
SO ₂	0.959	Temp	0.959	Ox	-0.963
SPM	0.902	Ws	0.931	NOx	-0.890
BaP	0.832	NOx	-0.325	BaP	-0.465
NOx	0.319	BaP	-0.301	SPM	-0.425
Ws	-0.251	Ox	0.270	Ws	-0.266
Temp	0.168	SO ₂	0.162	SO ₂	0.233
Ox	0.007	SPM	-0.070	Temp	0.230

夏季					
因子負荷量					
	a ₁ '		a ₂ '		a ₃ '
SO ₂	-0.898	SPM	-0.987	Ox	-0.975
Ws	-0.841	NOx	-0.906	BaP	0.928
Temp	-0.672	Ws	0.524	Temp	-0.740
BaP	-0.212	SO ₂	-0.411	NOx	0.404
SPM	-0.132	BaP	-0.306	SO ₂	-0.154
Ox	-0.198	Ox	-0.103	Ws	0.137
NOx	0.125	Temp	0.037	SPM	-0.090

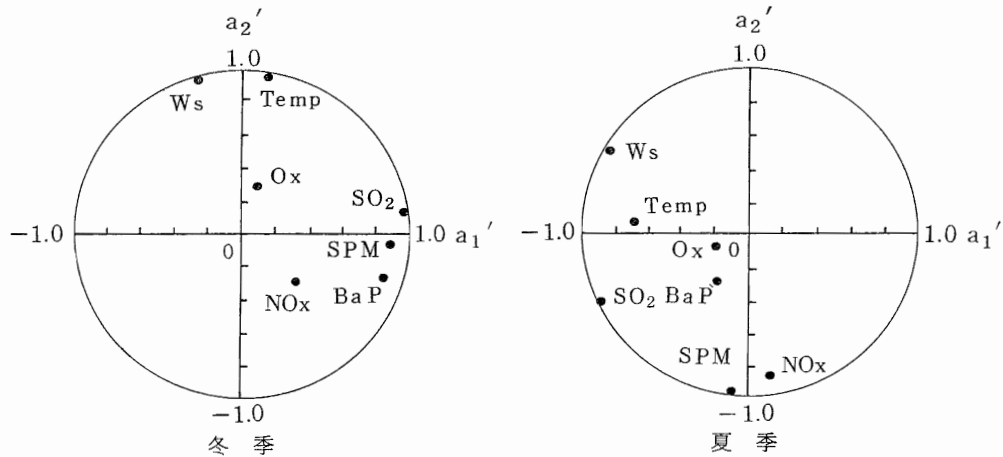


図5 最終解における第1因子(a₁')と第2因子(a₂')の因子負荷量

れる。BaPは寄与率の高い a_1' 、 a_2' 因子には負荷を与えず、寄与の小さい a_3' 因子に高い負荷を与えている。 a_3' 因子はBaP固有の因子と推測される。このことは、夏季においては第1因子の風速、気温の因子が支配的であり、BaP固有の性質が寄与率の小さい第3因子に現出するに過ぎないことを意味する。

他方、BaPの特徴は a_3' 因子から看取できる。 a_3' 因子はオキシダント濃度と気温に対し、大きな負の因子負荷量を与えている。BaPはオゾン¹³⁾や過酸化ベンゾイル¹⁴⁾と反応性に富むことが知られ、また昇華性であり、温度の上昇に対し、揮散することが知られている¹⁵⁾したがって、夏季はBaPが寄与の小さい第3因子に位置し、潜在的ではあるがその特徴が良く表れていると考えられる。

以上の因子分析の結果では、BaPは冬季はSO₂、SPMと共に第1因子の大気汚染質として変動するが、夏季には風速、気温が第1因子となり、BaPは寄与率の低い第3因子に位置した。このことから、BaP濃度の推定について、冬季はSPM濃度、気温、オキシダント濃度を説明変量とする重回帰予測式が適用できたが、夏季ではBaP濃度とSPM濃度等との関連が明確には抽出されず、重回帰予測式の有用性が認められなかったものと思量される。

4 結 語

SPM自動測定機の計測後の捕集粉じんを用い、冬季と夏季にBaP濃度の1時間値を測定し、他の大気汚染質や気象との関連を解析した。BaP濃度の推定について、SPM濃度、気温、オキシダント濃度の3要素を説明変量とする重回帰式を適用したところ、冬季は有意性が認められたが、夏季は認められず、その原因に夏季はSPM濃度とBaP濃度に相関性がないことが挙げられた。因子分析により、夏季のBaP濃度の変動要因を解析した結果、夏季は風速、気温の寄与が支配的であるため、SPM濃度との関連が明確には抽出できないものと考えられた。

文 献

- 1) 竹本 和夫：大気汚染による肺の病変 特に肺ガンについて，大気汚染研究，**10** (6)，1 (1976)
- 2) 村田 紀，福岡誠吾：肺ガン罹患率と地域特性との相関，日本癌学会総会，1709 (1983)
- 3) R Harkov, A. Greenberg: Benzo (a) pyrene in New Jersey. Results from a twentyseven-site study, Air Pollut Control Assoc., **35** (3), 238 (1985)
- 4) Y. Cohen, A. P. Ryan: Environmental distribution of aerosol-bound pollutants, Am Chem Soc Natl Meet Div Environ Chem, **25** (1), 182 (1985)
- 5) 江角 光典：大気粉じん中のベンゾ(a)ピレン濃度とその推定(第1報)，埼玉県公害センター年報，[12]，23 (1985)
- 6) J. D. Butler, P. Crossley: Predicting Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Urban aerosols by Linear multiple regression analysis, Environmental Pollution, **3**, 109 (1982)
- 7) 松下 秀鶴，江角 凱夫，山田 都夫：大気粉じん中に含まれる多環芳香族炭化水素の同定，分析化学，**19**，951 (1970)
- 8) 田畑 哲一，末田新太郎，重森 伸康：北九州市における浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素濃度，大気汚染学会誌，**14** (4)，11 (1979)
- 9) 松下 秀鶴：環境汚染物質と毒性 有機物質編，化学の領域増刊129号，115，南江堂 (1980)
- 10) 奥野 忠一，芳賀 敏郎，久米 均，吉澤 正，多変量解析法，p. 340，日科技連 (1983)
- 11) I. H. Blifford, G. O. Meeker: A factor analysis model of large scale pollution, Atmos. Environ., **1**, 147 (1967)
- 12) P. K. Hopke, E. S. Glandney, G. E. Gordon, W. H. Zoller, A. G. Jones: The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol, Atmos. Environ., **10**, 1015 (1976)
- 13) E. J. Moriconi, L. Salce: Ozonation of polycyclic aromatics. XV. Carcinogenicity and K- and/or L-region additivity towards ozone, Adv. Chem. Ser. **77**, 65 (1968)
- 14) I. M. Rott, W. A. Waters: Action of benzoyl peroxide on polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Chem. Soc. 1952, 2695 (1952)
- 15) C. Pupp, R. C. Lao: Equilibrium Vapour concentrations of some Polycyclic aromatic hydrocarbons, As₄O₆ and SeO₂ and the Collection efficiencies of these Air pollutants, Atmos. Environ., **8**, 915 (1974)