

## (2) PM<sub>2.5</sub> 抽出物等の作成

第1期の研究では、PM<sub>2.5</sub>の有機成分に着目し、フィルタ捕集された微小粒子を有機溶媒抽出した成分（以下「PM<sub>2.5</sub>抽出物」という。）及びDEPを有機溶媒抽出した成分（以下「DEP抽出物」という。）を用いて、各種の細胞実験及び気管内投与実験を実施した。

本節では、これらPM<sub>2.5</sub>抽出物及びDEP抽出物等の作成方法を概説するとともに、PM<sub>2.5</sub>抽出物の性状把握のための分析結果を記す。

なお、今回作成したPM<sub>2.5</sub>抽出物は、後述するように、捕集アンダーセンハイボリウムエアサンプラ（以下、AHLと略）の分級特性により粒径2.0μm以下の微小粒子の抽出物に相当するものであるが、大気中微小粒子は主に粒径0.1~0.3μmにピークを持つ粒径分布を有しており、一般に微小粒子の質量全体に占める粒径2.0~2.5μmの割合が小さいことも踏まえ、本報告では当該抽出物を便宜上「PM<sub>2.5</sub>抽出物」と表記することとする。

### (2. 1) PM<sub>2.5</sub> 抽出物の作成

#### (2. 1. 1) 大気中微小粒子の捕集

##### 1. 捕集場所

埼玉大学と日本自動車研究所2地点で大気中微小粒子の試料捕集を実施した。

- ・埼玉大学（以下、埼大と略）

捕集地点：工学部応用化学科棟屋上〔4階建て屋上：地上高約12m〕

住 所：埼玉県さいたま市桜区

周辺状況：周辺は住宅地であるが、北側500mに国道463号線、東側2kmに国道17号線が走っており、また南側500mには化学工場がある。

- ・日本自動車研究所（以下、JARIと略）

捕集地点：楕円形テストコースに囲まれたほぼ中央の雑木林脇

住 所：茨城県つくば市

周辺状況：北側6kmに常磐自動車道谷田部インターチェンジがあるが、直近に公道はない。

##### 2. 捕集期間

平成12年度と平成13年度に試料捕集を行った。平成12年度は埼大及びJARIで夏季と冬季にそれぞれ約1ヶ月、平成13年度は埼大で秋季に約2ヶ月連続捕集を行った。

○平成12年度

・夏季：平成12年7月10日~8月10日

・冬季：平成12年11月15日~12月15日

○平成13年度

・秋季：平成13年9月17日~11月17日

##### 3. 捕集方法

試料捕集当時、大気中PM<sub>2.5</sub>を確実に多量に捕集できる方法がなかったため、従来より大気中浮遊粉じんを5段階に分級捕集できる方法として用いられていたAHLを使って大気中微小粒子の捕集を行った。本方法では比較的少量の大気中浮遊粉じんの捕集が可能であった。

なお、AHLの分級はそれぞれ粒径1.1μm以下、1.1~2.0μm、2.0~3.3μm、3.3~7.0μm及び7.0μm以上であり、本サンプラでは粒径2.5μmでの分級はできないことから、本調査研究では粒径2.0μm以下の大気中微小粒子を使用することとした。

埼大及びJARIの各捕集地点につき2台並列でAHLを設置し、試料捕集を行った。捕集条件は以下に示すとおりである。

<捕集条件>

- ・サンプラ：AHL（5段分級）

（第1段：7.0μm以上、第2段：3.3~7.0μm、第3段：2.0~3.3μm、第4段：1.1~2.0μm、バックアップ：1.1μm以下）

- ・流量：566L/min
- ・捕集間隔：上記に示した期間で連続捕集
- ・設置台数：2台/地点
- ・フィルタ：表 2.2.1-1 参照

表 2.2.1-1 使用フィルタと交換頻度

項目	使用フィルタ		フィルタ交換頻度
	夏季	冬季	
1～4段	テフロン	石英	10日間
バックアップ	石英	石英	24時間

## (2. 1. 2) 有機溶媒抽出物 (PM<sub>2.5</sub> 抽出物) の作成

(2. 1. 1) で捕集したフィルタ試料を化学処理して、大気中微小粒子から有機溶媒抽出物 (PM<sub>2.5</sub> 抽出物) を作成した。その作成方法フローチャートを図 2.2.1-1 に示す。

捕集したフィルタを細かく分割したものに有機溶媒 (ジクロロメタン) を加え超音波抽出を 30 分間×3 回行った。抽出液を吸引ろ過して固形分 (残渣) を除いた後、ロータリーエバポレーターで乾固しないように濃縮し、ジクロロメタン溶媒抽出試料 (=PM<sub>2.5</sub> 抽出物) とした。

なお、有機溶媒抽出後の残渣については、風乾したのち純水で超音波抽出を 30 分間×3 回行い抽出液を吸引ろ過して固形分を除いたものを、濃縮せずそのまま水溶媒抽出試料とした。

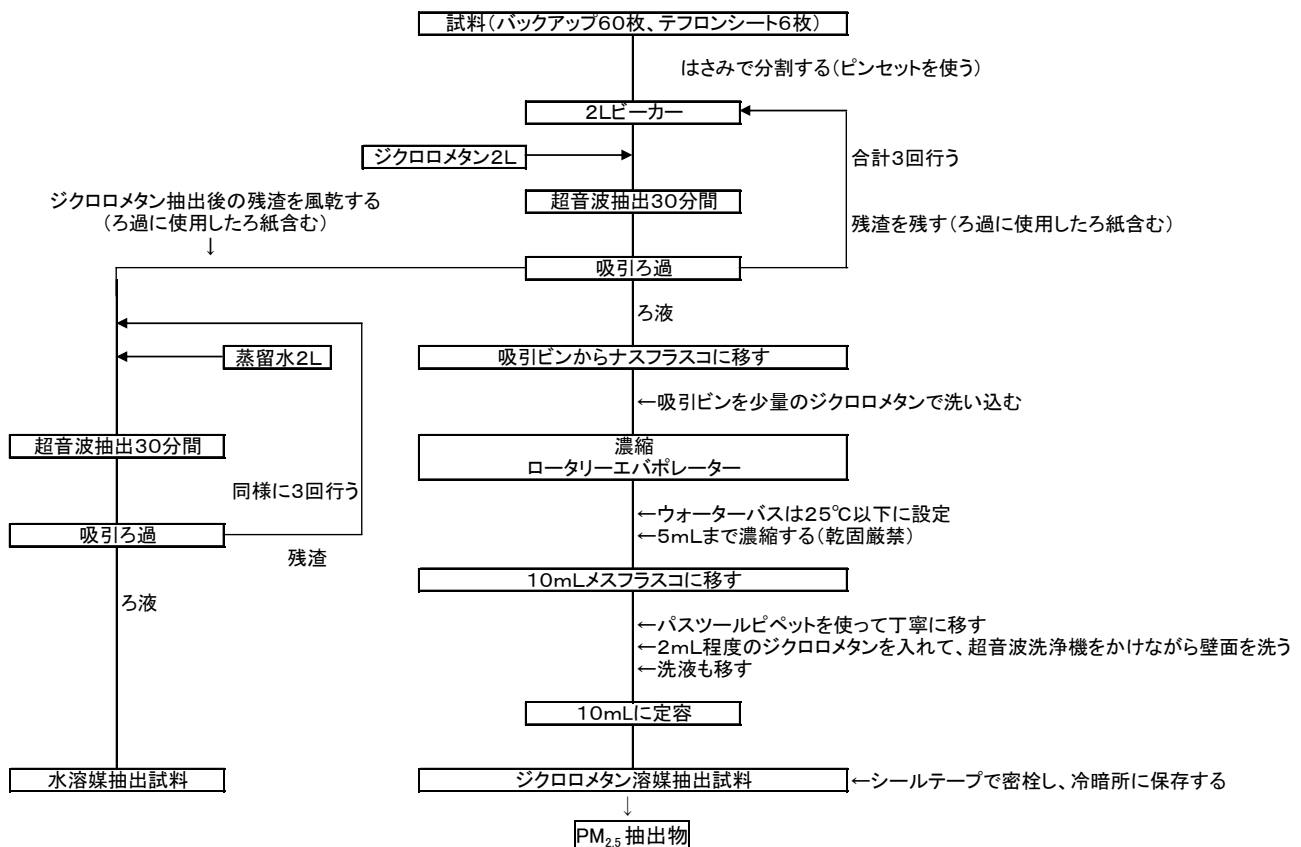


図 2.2.1-1 PM<sub>2.5</sub> 抽出物の作成方法フローチャート

## (2. 2) DEP 抽出物の作成

国立環境研究所内のディーゼル排気吸入曝露装置の希釈トンネル内に付着したダスト (DEP) 4.075g にジクロロメタン 40ml (1g/40ml) を加え、Tomy Ultrasonic Disruptor (UD201) を用い 5 分間 Duty60、Output2 にて超音波処理した。1500rpm にて 10 分間遠心して上清を採取し、沈渣にジクロロメタン 40ml (1g/40ml) を加え、同様の操作をさらに 3 回繰り返した。上清をエバポレーターにてジクロロメタンをとばして真空ポンプにて処理した。抽出成分はジメチルスルホキシド (DMSO) に 300mg/ml の濃度に溶解して保存溶液 (=DEP 抽出物) とした。

なお、上記①の操作の過程で残った沈渣 (残渣物) を凍結保存しておき、抽出後 DEP 粒子として一部実験で使用した。

## (2. 3) PM<sub>2.5</sub> 抽出物等の性状分析

(2. 2)により得られた PM<sub>2.5</sub> 抽出物の化学的性状を把握するため、プロトン核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析を行った。

PM<sub>2.5</sub> 抽出物について NMR スペクトル分析を行い、得られたスペクトルのケミカルシフトの値を 0.6~1.0、1.0~2.0、2.0~3.0、3.0~5.5、6.7~8.2ppm に分割し、それぞれの領域にでるピークの積分値の結果は 17、63、9、5、6%となった。比較のため、DEP 抽出物の対応する NMR スペクトル分析を行った結果は 23、65、7、1、4%であった。

よって、PM<sub>2.5</sub> 抽出物は DEP 抽出物と比較して、有機成分全体では酸素などの官能基を持った物質が多い物質群で構成されていると考えられる。このことは PM<sub>2.5</sub> 抽出物の赤外吸収スペクトルにおいても OH 基やカルボニル基などの伸縮振動に基づく吸収が DEP 抽出物に比べ大きいものであることから支持された。

(参考) AHL 捕集 (有機抽出前) 大気中浮遊粉じん及び PM<sub>2.5</sub> の成分濃度分析

(2. 1) で AHL で捕集した大気中浮遊粉じんの粒径別質量濃度を測定するとともに、PM<sub>2.5</sub> (粒径 2.0 μm 以下の大気中微小粒子に相当) の成分濃度分析を行った結果を以下に示す。

### ①分析項目及び方法 (表 2.2.3-1)

表 2. 2. 3-1 分析項目及び方法

分析項目	前処理方法	分析方法	分析試料
質量濃度	20°C、相対湿度50%の条件下で24時間恒量	重量法	アンダーセンハイボリウムエアサンプラで捕集した全フィルタ
炭素成分	熱分離	熱伝導度法 元素状炭素: He中450°C 有機炭素: 10%O <sub>2</sub> 中950°C	
イオン成分	水抽出	イオンクロマトグラフ法	
多環芳香族炭化水素	溶媒抽出	高速液体クロマトグラフ法	

### ②分析結果

#### 1)大気中浮遊粉じんの質量濃度

AHL で捕集した大気中浮遊粉じんの粒径別質量濃度は図 2.2.3-2~4 に示すとおりである。

夏季の総質量濃度 (1 ヶ月平均値) は埼大が 60.0 μg/m<sup>3</sup>、JARI が 41.1 μg/m<sup>3</sup> であり、PM<sub>2.5</sub> 濃度 (粒径 2.0 μm 以下の微小粒子) は埼大が 29.6 μg/m<sup>3</sup>、JARI が 21.2 μg/m<sup>3</sup> であった。総質量濃度に対する PM<sub>2.5</sub> 濃度の割合はそれぞれ 49%、52% であり各調査地点とも同程度であった。

冬季の総質量濃度 (1 ヶ月平均値) は埼大が 71.7 μg/m<sup>3</sup>、JARI が 59.2 μg/m<sup>3</sup>、PM<sub>2.5</sub>

濃度は埼大が  $42.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、JARI が  $39.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、総質量濃度に対する  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の割合はそれぞれ 60%、67% となり JARI がやや高かった。

秋季の埼大における総質量濃度（2ヶ月平均値）は  $57.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度は  $33.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。総質量濃度に対する  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の割合は 57% であり、冬季と近い値を示した。

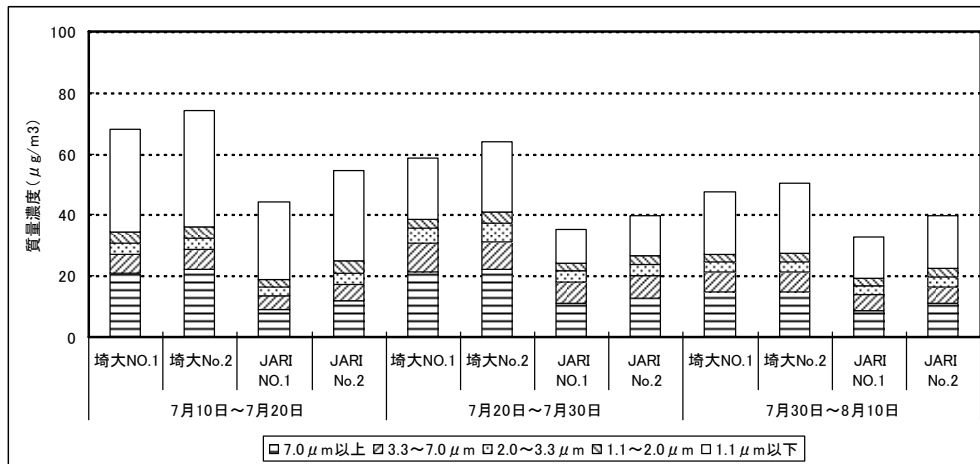


図 2. 2. 3-2 粒径別質量濃度 [平成 12 年度夏季]

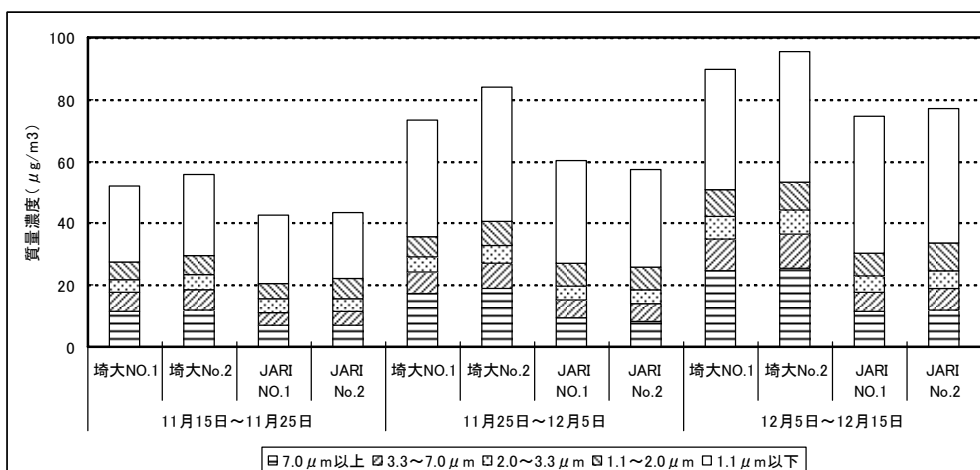


図 2. 2. 3-3 粒径別質量濃度 [平成 12 年度冬季]

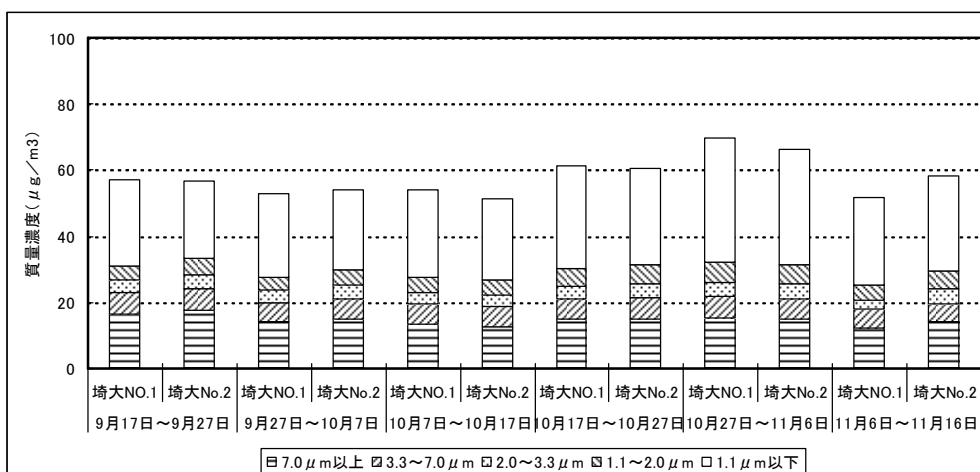


図 2. 2. 3-4 粒径別粉じん濃度 [平成 13 年度秋季]

2) AHL 捕集 PM<sub>2.5</sub> の成分濃度

AHL 捕集 PM<sub>2.5</sub> の成分濃度分析結果は表 2.2.3-2 及び図 2.2.3-5 に示すとおりである。

PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に対する抽出物の各成分濃度割合は、炭素成分では元素状炭素が夏季で埼玉大 0.26、JARIO.24、冬季で埼玉大 0.19、JARIO.13、秋季で埼玉大 0.27、有機炭素が夏季で埼玉大 0.12、JARIO.10、冬季で埼玉大 0.09、JARIO.05、秋季で埼玉大 0.10 であった。イオン成分では硝酸イオンが夏季で埼玉大ならびに JARIO.01、冬季で埼玉大 0.11、JARIO.07、秋季で埼玉大 0.09、硫酸イオンが夏季で埼玉大 0.18、JARIO.22、冬季で埼玉大ならびに JARIO.07、秋季で埼玉大 0.11、アンモニウムイオンが夏季で埼玉大 0.06、JARIO.06、冬季で埼玉大 0.07、JARIO.06、秋季で埼玉大 0.06 であった。季節変動は各調査地点とも同じ傾向で、炭素成分及び硝酸イオンは冬季に減少、硝酸イオンは冬季に増加が認められた。

表 2.2.3-2 AHL 捕集 PM<sub>2.5</sub> の成分測定結果

項目	平成12年度				平成13年度	
	夏季		冬季		秋季	
	埼玉大	JARIO	埼玉大	JARIO	埼玉大	
PM <sub>2.5</sub> 質量濃度 (μg/m <sup>3</sup> )	30	21	43	40	33	
炭素成分	元素状炭素 (μg/m <sup>3</sup> )	7.7	5.0	8.0	5.2	8.8
	有機炭素 (μg/m <sup>3</sup> )	3.7	2.1	3.8	2.1	3.4
イオン成分	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.29	0.17	4.6	2.8	2.9
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	5.4	4.6	3.0	2.9	3.7
	Cl <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.021	0.016	2.1	1.5	0.60
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	1.7	1.5	3.2	2.5	2.0
	Na <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.22	0.15	0.14	0.091	0.19
	K <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.26	0.15	0.27	0.22	0.24
	Ca <sup>2+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.081	0.040	0.14	0.070	0.12
	多環芳香族炭化水素	B[k]F (ng/m <sup>3</sup> )	0.14	0.12	0.81	0.62
	B[a]P (ng/m <sup>3</sup> )	0.21	0.18	0.45	0.37	0.50
	B[ghi]P (ng/m <sup>3</sup> )	0.41	0.32	1.2	0.86	0.84

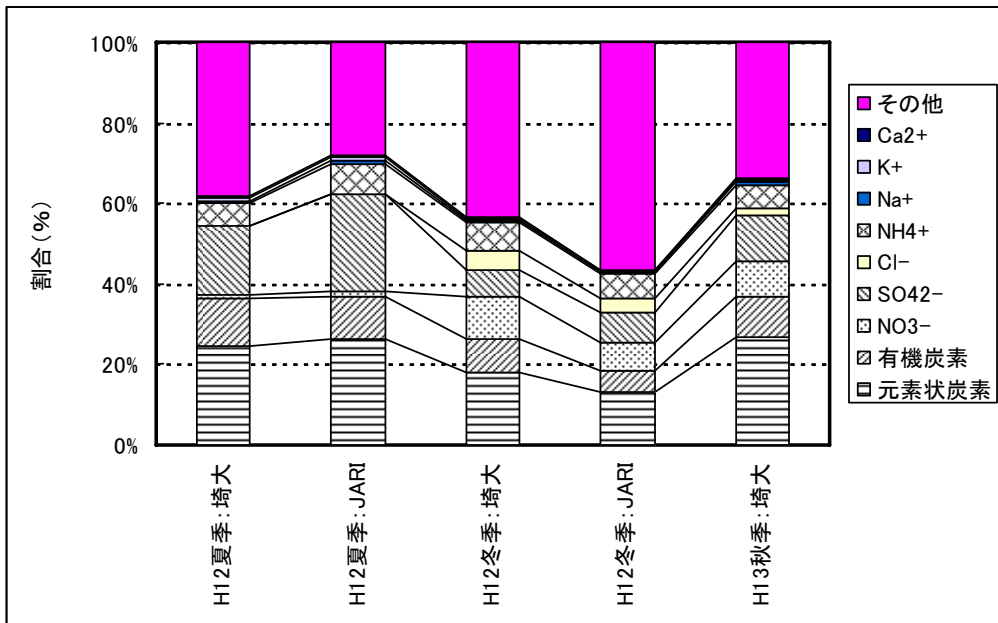


図 2.2.3-5 AHL 捕集 PM<sub>2.5</sub> の成分割合