多環芳香族炭化水素キノン類と光化学オキシダントに関する研究

北 将大,金森信厚,岡 正人

要 旨

光化学オキシダントの環境基準達成率は全国でほぼ 0%と極めて低い状況が続いており,その低減対策 に寄与する知見の集積が求められている.本研究では、大気中に存在する多環芳香族炭化水素類(PAHs)の 酸化誘導体である PAH キノン類に着目し、GC-MS/MS を用いた分析法を確立した.岐阜県各務原市で捕集 した微小粒子状物質 (PM2.5)中の PAH キノン類のモニタリング調査をおよそ1年9か月にわたり実施し たところ、PM2.5中から測定対象とした7種類の PAH キノン類が検出された.PAH キノン類の季節変動解 析、および後方流跡線解析を実施したところ、季節による各 PAH キノン類の濃度推移や流入起源による各 PAH キノン類の濃度比率に特徴が認められた.

キーワード:多環芳香族炭化水素キノン類,多環芳香族炭化水素類,PM2.5,後方流跡線解析

1 はじめに

光化学オキシダントが高濃度となり、光化学スモッ グが発生した場合、目や呼吸器などの粘膜を刺激して、 健康被害が発生することがあり,近年でも健康被害事 例が報告されている ¹. 一方で、光化学オキシダントの 環境基準達成率は全国的にほぼ0%と極めて低い状況 が続いており1)、光化学オキシダントの削減が急務であ る. 光化学オキシダントの発生には、NOx や非メタン系 揮発有機化合物 (NMVOC) が前駆物質として関与し ているが2)3,これらが長期的に削減されつつある状況 の中で、光化学オキシダント濃度の低減は確認されて いない¹⁾. 直接的な排出源から隔たっている離島におい ても同様な傾向が見られることから、東アジアを発生 源とする汚染物質の長距離輸送などが影響しているこ とが示唆されているが 4,依然として不明な点が多く, 具体的な低減策を提示できる情報が不足している.現 在、様々な研究機関により光化学オキシダント低減策 に向けたモデル解析などによる調査研究 5-8 が進め られている.

多環芳香族炭化水素類(PAHs)の酸化誘導体である PAHキノン類は大気中での存在が報告⁹⁻¹³⁾されており, PAHキノン類は生体内で活性酸素種を生成し,酸化ス トレスを誘導することから健康への影響が懸念されて いる^{14,15)}. PAHキノン類の生成過程としては、ディーゼ ル排ガスなどの燃料種の燃焼による一次生成と、光や オゾン,ヒドロキシラジカルの存在下でPAHs が酸化さ れることによる二次生成があるとされている^{13,10,19}. ヒドロキシラジカルは大気中の NMVOC や NOx と反 応し、その反応過程で過酸化ラジカルに変換される. この過酸化ラジカルが NO と反応することで光化学オ キシダントの主成分であるオゾンが生成される.一方 で、大気中には数百種類以上の NMVOC が存在してお り、ヒドロキシラジカルとの反応性が未知である成分 が未だ多くあることも報告されている³⁾.このことか ら、PAH キノン類の大気中濃度を測定し、その動態を 解明することにより、光化学オキシダントの発生およ び消失のメカニズム解明や越境輸送による影響評価に 寄与する知見が得られると考えられる.

本研究では、7種のPAHキノン類を測定対象とした GC-MS/MSを用いた分析法を確立し、岐阜県各務原市 で捕集した大気 PM2.5 中のPAHキノン類のモニタリ ング調査をおよそ1年9か月にわたり実施し、その結 果を用いた季節変動解析および後方流跡線解析を実施 したので報告する.



Fig.1 Structures of PAH quinones as the analytes in this study.

2 方法

2.1 試料採取

各務原市内の岐阜県保健環境研究所3F屋上にPM2.5 捕集用インパクターを装着したハイボリウムエアサン プラー (HV-500F:柴田科学)を設置し、PM2.5粒子を 24時間捕集した. 試料捕集には石英繊維フィルター を使用し、流量は700 mL/minに設定した.2020年7月か ら2022年4月の期間において、4日連続を基本とした試 料採取を定期的に実施し、126日分の検体を得た.試料 は分析時まで-20℃で冷凍保存した.

2.2 試薬および溶媒

PAHキノン類の標準物質として, 1,4-benzoquinone (1,4-BQ, 関東化学製), 1,2-naphtoquinone (1,2-NQ, Sigma-Aldrich製), 1,4-naphtoquinone (1,4-NQ, 富士フィ ルム和光純薬製), 9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ, 関東化学製), 9,10-anthraquinone (9,10-AQ, 関東化学 製), 4,5-pyrenequinone (4,5-PyrQ, Sigma-Aldrich 製), 1,2-benzanthraquinone (1,2-BAQ, AccuStandard製)の7種 類(Fig.1)を用いた.内部標準物質として、PAHキノン類 の重水素化体である、1,4-benzoquinone-d4 (1,4-BQ-d4, CDN Isotope製), 1,4-naphtoquinone-d6 (1,4-NQ-d6, CDN Isotope製), 9,10-phenantrenequinone-d8: (9,10-PQ-d8, 有 機合成20), 9,10-anthraquinone-d8 (9,10-AQ-d8, Santa Cruz Biotechnology製)の4種類を用いた.誘導体化試薬には、 (N, O-Bis (trimethysilyl) acetamide (BSA) + Trimethylchlorosilane (TMCS) + N-Trimethylsilylimidazole (TMSI), 3:2:3) 混合試薬 (GLサイエンス製) を使用し た. ジクロロメタン, アセトニトリル, n - ヘキサン及 びDMSOは関東化学製を使用し, 亜鉛 (20 mesh) は Sigma-Aldrich製を使用した.

2.3 装置および条件

装置は Agilent 社の GC-MS/MS(8890/7010B) を用い, 分離カラムは DB-5MS (40 m×0.25 mm×0.25 µm, J&W) を使用した. 注入口温度は 250°Cに設定し, 注入方法は パルスドスプリットレス法により行った. オーブンの 温度は 50°Cで2分間保持し, 20°C/min で 300°Cまで昇温 した後, 15分保持した. キャリアガスはヘリウムを用い, 流量は 1.2 mL/min とした. インターフェース温度は 290°Cとした. イオン化法は EI 法を用い, イオン源温度 は 300°C, 四重極温度は 150°Cに設定した. GC-MS/MS への注入量は 1 µL とした. 定量分析には, 多重反応モ ニタリングモード (Multiple reaction monitoring, MRM) を用い,MRM トランジションとコリジョンエネルギー は Table 1 のとおりに設定した.

2.4 前処理

前処理法は鳥羽らの報告11)を基に、改良を加えて構 築した. 捕集したPM2.5のフィルター試料を細断し, 蓋 つき遠沈管に入れ、ジクロロメタン (20 mL) と内部標 準物質混合液 (5 mg/L, 20 µL) を加えた後に, 20分間超 音波抽出を行った.得られた抽出液を別の遠沈管に移 し、遠心エバポレーターにより2 mL程度まで減容した. その濃縮液を疎水性PTFEディスクフィルター(孔径 0.20 µm) に通液して濃縮液から水と残渣を取り除き, 蓋つき試験管に受けた.ろ液にDMSOを添加した後、 遠心エバポレーターでジクロロメタンを完全に留去し、 アセトニトリル (3 mL) に転溶した. 溶液に亜鉛 (100 mg)とTMS誘導体化試薬 [BSA+TMCS+TMSI(3:2:3)] を 加えてボルテックスミキサーで攪拌した後、ヒートブ ロックを用いて、80℃で30分間加熱することで誘導体 化試薬と反応させた.誘導体化後、溶液にヘキサン (300 µL) と水 (1 mL) を加えてボルテックスミキサー で攪拌し、遠心機でヘキサン相と(水+アセトニトリ ル) 相に分離させた. 液液抽出により上層のヘキサン 相をパスツーピペットで分取して、PTFEろ過膜付きマ イクロチューブ (孔径0.20 µm) に移し, 遠心ろ過した 後に、ろ液を検液としてGC-MS/MSのMRMモードで分 析に供した.

2.5 後方流跡線解析

後方流跡線解析には、アメリカ海洋気象庁 (NOAA) のHYSPLYT trajectory model を用いた.期間を1日(6 時間毎×5本),起点高度は100mとして72時間前まで 遡って気塊の由来と移流経路を全測定日について計算 した.

 Table 1 MRM transitions of TMS derivatized PAH quinones

 and the modified collision energy.

Compounds	Precursor ion [M] ⁺ (m/z)	Monitring product ion (<i>m</i> / <i>z</i>)	Collision energy (eV)
1,4-BQ	254	239	10
1,2-NQ	304	216	17
1,4-NQ	304	304, 273	17
9-10-PQ	354	266	20
9,10-AQ	354	354	10
4,5-PyrQ	378	290	10
1,2-BAQ	404	404	15
1,4-BQ- <i>d</i> ₄	258	243	10
1,4-NQ- <i>d</i> ₆	310	310, 278	17
9-10-PQ-d ₈	362	374	20
9,10-AQ-d ₈	362	362	10





3 結果および考察

3.1 MRM クロマトグラム

本研究で測定対象とした 7 種類の PAH キノン類の MRM クロマトグラムを Fig.2 に示した.分析対象の PAHキノン類および4種類の内部標準物質について,16 分で分離検出することができた.一方,鳥羽らの報告¹¹⁾ では、今回対象外の5環以上の PAH キノン類も測定対 象としており、実試料からの検出も確認されているこ とから、本法の GC 昇温プログラムにおいて、5環以上



Fig.3 Representative MRM chromatograms of atmospheric PM2.5 collected in Kakamigahara (2021/8/31).

のPAHキノン類がカラム内に残存しないよう最高温度 での保持時間を長めに設定することとした.

定量に用いた4種類の内部標準物質は、以下の組み合 わせで使用した [1,4-BQ-d4 (1,4-BQの定量), 1,4-NQ-d6 (1,4-NQの定量), 9,10-PQ-d8 (1,2-NQ, 9,10-PQ, 4,5-PyrQ の定量), 9,10-AQ-d8 (9,10-AQ, 1,2-BAQの定量)]. PAH キノン類標準物質の検量線の直線性は、0.005 – 0.2 ppm の範囲で良好な直線性を示した(r²>0.999). また、MRM クロマトグラムのS/N比から算出した検出限界(LOD, S/N=3) および定量限界(LOQ, S/N=10) をTable 2に示し た. 検出限界は0.054 - 0.76 pg/injection, 定量下限は 0.18 - 2.5 pg/injectionであり, PM2.5実試料中のPAHキノン類 を十分に分析できる感度であると判断した.

Table 2 Limits of detection (LOD) and limits of quantification(LOQ) of derivatized PAH quinones in this study.

Compouds	LOD (S/N=3) (pg/injection)	LOQ (S/N=10) (pg/injection)
1,4-BQ	0.054	0.18
1,2-NQ	0.087	0.29
1,4-NQ	0.26	0.86
9-10-PQ	0.11	0.38
9,10-AQ	0.62	2.1
4,5-PyrQ	0.21	0.70
1,2-BAQ	0.76	2.5

3.2 前処理における脱水の検討

本法は、PAHキノン類をTMS誘導体化し、元の化合物 よりも揮発性を高く、極性を低くすることで、GCカラ ムでの分離を向上させている. 一方で, 誘導体化試薬 は化合物の水酸基と反応するため、反応系に水が混入 していると、目的の誘導体化反応がうまく進行しない. しかしながら、前処理工程におけるジクロロメタン抽 出液を濃縮する際に、気化熱により検体容器が冷却さ れ、壁面が結露して水が混入してしまうことがあった. そこで、 疎水性のPTFEシリンジフィルター (孔径0.20 µm) による水との分離ろ過を試みた. 試料と見立てた ジクロロメタン抽出液に標準試料と水 (20 µL) を添加 し、シリンジフィルターでろ過をしてから、前処理を 行い分析したところ、水を添加していない検体と相違 ない結果が得られた. このことから, 疎水性のPTFEシ リンジフィルターを用いることにより検体から十分に 水を分離除去でき、誘導化反応が十分に進行すること がわかった.

3.3 添加回収試験

本法の定量性を検証するため, PM2.5試料への添加回 収試験を実施した. PM2.5試料に既知量のPAHキノン類 (各 20 ng)を添加して,前処理を行ってから定量した. MRM測定による定量結果から真度と精度を評価した 結果をTable 3に示した.分析精度は相対標準偏差 (RSD%)1.2-12.9%,真度88-122%であり,測定対象と した7種類のPAHキノン類について十分な定量性があ ることを確認した.

3.4 PM2.5実試料の分析

PM2.5実試料を分析した際のMRMクロマトグラムを

Fig.3 (2021年8月31日捕集)に示した.測定対象とした7 種類のPAHキノン類すべてについて,標準物質と保持 時間の一致するピークが検出された.全126日分の検体 を分析し定量したところ, Table 4に示した濃度の範囲で PAHキノン類が検出された.測定された濃度は,PM2.5 中のPAHキノン類を測定した過去の報告例^{12,13,21)}と比 較して妥当な範囲内であった.また,PAHキノン類の濃 度は,捕集日によっては50倍程度の差があることが分 かった.

3.5 季節変動解析

捕集期間におけるPM2.5中のPAHキノン類の季節に よる濃度の推移をFig.4に示した.2環以上のPAHキノン 類は、11~3月の冬季にかけて濃度が高い傾向が見られ た.片山らの報告¹³⁾でも、大阪市や輪島市において 1,2-BAQの大気中濃度は夏季よりも冬季の方が高いと 報告されており、本調査の傾向と一致していた.冬季 にPAHキノン類の濃度が高くなることには2つの要因 が考えられた.PAHキノン類の気固分配は、3環のもので 気相に15~50%程度と報告^{9,10,22,23)}されており、冬季の 気温が低い時期に粒子相への分配が大きくなることが 要因の1つであると推察された.また、岐阜県では、風 向きが冬季では日本海側から、夏季では太平洋側から の流入となることが多くなる傾向があり、燃焼発生源 や越境輸送の影響の違いも要因の1つである可能性が 考えられた.

1環の1,4-BQについては, PM2.5中の濃度推移として 傾向を把握することはできなかった.1環の1,4-BQはそ のほとんどが気相中に存在するため、粒子としてフィ ルター上に捕捉されても、連続捕集の過程で揮発して いたためと推察された.

Table 3 Precision and accuracy for the determination of PAH

 quinones in atmospheric PM2.5 in Kakamigahara.

Compounds	Spiked amount (ng)	Quantitative value (ng) (n=3 ^{a)} , 5 ^{b)})	Precision (RSD%)	Accuracy (%)
1,4-BQ	0	4.51 ± 0.52 ^{a)}	11.5	-
	20	24.4 ± 0.3 ^{b)}	1.2	100
1,2-NQ	0	1.33 ± 0.13 ^{a)}	9.8	-
	20	18.9 ± 1.2 ^{b)}	6.6	88
1,4-NQ	0	1.86 ± 0.24 ^{a)}	12.9	-
	20	25.4 ± 0.3 b)	1.2	118
9,10-PQ	0	1.27 ± 0.04 ^{a)}	3.4	-
	20	20.9 ± 0.2 b)	1.2	98
9,10-AQ	0	21.8 ± 0.5 ^{a)}	2.3	-
	20	44.9 ± 0.9 ^{b)}	2.0	115
4,5-PyrQ	0	1.99 ± 0.08 ^{a)}	4.2	-
	20	21.5 ± 0.8 ^{b)}	3.8	98
1,2-BAQ	0	2.18 ± 0.18 ^{a)}	8.4	-
	20	26.6 ± 1.3 b)	4.8	122

Compounds	Concentrations (pg/m ³)	Previous reports (pg/m ³)			
1,4-BQ	6.0 - 90	-			
1,2-NQ	1.6 - 31	10-2400 ¹²⁾			
1,4-NQ	0.7 - 10	$5-230^{\ 21)}$			
9,10-PQ	4.2 – 99	6-2400 ^{12,21)}			
9,10-AQ	16 - 720	$20 - 1400^{\ 12,21)}$			
4,5-PyrQ	6.2 - 160	-			
1,2-BAQ	6.1 - 300	$13-7000^{\ 13)}$			

Table 4 Concentrations of PAH quinones in PM2.5 collectedin Kakamigahara.



Fig.4 Concentration variations of PAH quinones at this sampling period.

一方で、1,2-NQ や9,10-PQ、4,5-PyrQ の濃度推移では、 夏季においても PM2.5 中の濃度が比較的高くなる日が あることが確認された.これら3 種類の PAH キノン類 は、いずれもオルトキノンであり、これらが構造特異 的に生成している可能性がある.前駆物質である PAHs に紫外線やオゾン、NO3 ラジカル等に暴露させることで、 PAH キノン類が PAHs から二次生成することが報告さ れている^{13,10,-19}.オルトキノンが特異的に生成される かは定かではないが、夏季は日射量が多く、また大気 中オゾンや OH ラジカル濃度が高くなる時期であるこ とから、大気中での二次生成が寄与した可能性が示唆 された.

3.6 相関解析と後方流跡線解析

全観測日 (n=126) の各PAHキノン類のPM2.5 中濃度 について、 化合物間のピアソンの相関係数を求めた (Table 5). 9,10-PQ と 4,5-PyrQ, および 9,10-AQ と 1,2-BAQ との間には、それぞれ 0.83 および 0.73 と高い 値が得られた. これらは、オルトキノン同士もしくは パラキノン同士であり、構造が類似するもので相関係 数が高くなっていることから,発生源や生成機序が関 与していると考えられた.また、後方流跡線から全観 測日について、 流入起源をそれぞれ 「日本海側からの流 入 (n=77)」と「太平洋側からの流入 (n=49)」に属 性付けを行った. その一例を Fig.5 に示し, 捕集期間に おける季節ごとの流入頻度を Table 6 に示した. また, 属性付けした散布図 (ex: Fig.6) を作成してみると, 9,10-PQ と 9,10-AQ や 4,5-PyrQ と 9,10-AQ, 1,2-BAQ と 9.10-AO などは日本海側からの流入と太平洋側からの 流入とでその関係性が大きく異なっていることが分か った. そこで, 流入起源で分類した各 PAH キノン類間 の相関係数を求め、Table 7 に示した. 流入起源で分類す ることにより、Table 5 に示した化合物間の相関係数よ りも値が大きくなったものが多いことから, PM2.5 中の PAH キノン類の濃度に対して発生源の寄与が大きいこ とが推察された.また、9,10-PQ と9,10-AQ の濃度比や、 4,5-PyrQ と9,10-AQ の濃度比については、流入起源の分 類による 2 群間で t 検定を実施したところ、危険水準 0.1% (p<0.001) で有意差が認められた (Fig.7).

PAHキノン類の濃度比においては、9,10-PQ/9,10-AQ 比が<0.3の場合、もしくは4,5-PyrQ/9,10-AQ比が<0.3の 場合は、日本海側からの流入である可能性が高いと言 える結果が得られた。9,10-PQ/9,10-AQ比もしくは4,5-PyrQ/9,10-AQ比が日本海側からの流入の日に小さい傾 向があることは、9,10-AQが比較的に高濃度である、も しくは、9,10-PQや4,5-PyrQが比較的に低濃度であるこ とを意味している。本研究における各務原市の捕集地 点は、北側に広大な飛騨地方の山間部が広がっており、



Fig.5 HYSPLIT backward trajectories from (a) the Pacific side (b) the Sea of Japan side.

さらに北側の北陸地方も人為的活動が活発ではなく距 離も離れているため、日本海側から流入する気塊は大 陸から時間をかけて越境輸送されてきていると考えら れる. Atkinson and Arey らは、気相でのOH ラジカルに 対する前駆物質である PAHs の反応性は、Ant > BaA > Pyr >Phe の順に大きいと報告²⁴⁾しており、Alan らの報告 ⁹では、道路沿いと都市部でのサンプリングにおいて、 排出源である道路沿いから離れた都市部の方が 9.10-AQ/Ant 比および 1,2-BAQ/BaA 比が大きくなったと報 告している. これらのことから,9,10-AQ が越境輸送中 に二次生成してきていることが考えられた.また,三澤 らは、TiO2 担持フィルターに捕集した PM2.5 試料に紫 外線を照射したところ、ROS 産生能が一時的に増加し たものの、後に減少に転じたと報告19している. これは、 ROS 産生能が高いオルトキノン 25が前駆物質から紫 外線照射により生成した後に、時間経過により分解され たためと推察している.よって、日本海側からの流入に おいて、9,10-PQ が輸送中に分解されている可能性も考 えられた. 以上のことから, 9,10-PQ/9,10-AQ 比もしくは 4.5-PyrQ/9,10-AQ 比が日本海側からの流入の日に小さ くなったものと推察した.

一方で,9,10-PQ/9,10-AQ 比もしくは4,5-PyrQ/9,10-AQ 比が太平洋側からの流入の日に大きい傾向があること は,9,10-PQ もしくは4,5-PyrQ が比較的に高濃度となる ことを意味している. 捕集地点である各務原市の南側 は人口が多く,愛知県や三重県など工業が非常に活発





な地域もあり、捕集地点からの距離も近いことから、 太平洋側から流入する気塊はローカル由来であると考 えられる.この場合、あまり時間を経ずに飛来するた め、一次発生源の影響が大きくなると推察される.鳥 羽の報告²⁰による発生源解析では、9,10-PQ や4,5-PyrQ は自動車排ガスを主な発生源とする一次生成 PAH キ ノン類であると推定しており、この結果を支持してい るといえる.ただし、太平洋側から流入した日におい ては、その多くが夏季であるため、オゾンや OH ラジ カル、NO₃ ラジカルとの反応による PAH キノン類の二 次生成の寄与も考えらえた.これを評価するためには、 時間分解捕集による観測や、前駆体 PAHs との濃度比 較の実施が必要であろう.



Fig.7 Comparisons of 9,10-PQ/9,10-AQ and 4,5-PyrQ/9,10-AQ ratio with different inflow directions. (*** ; *p*<0,001)

 Table 5 Correlation coefficients among PAH quinones (n=126).

Compounds	1,4-BQ	1,2-NQ	1,4-NQ	9,10-PQ	9,10-AQ	4,5-PyrQ	1,2-BAQ
1,4-BQ	1.00						
1,2-NQ	0.38	1.00					
1,4-NQ	0.29	0.67	1.00				
9,10-PQ	0.19	0.51	0.38	1.00			
9,10-AQ	-0.15	0.32	0.40	0.50	1.00		
4,5-PyrQ	0.30	0.59	0.44	0.83	0.63	1.00	
1,2-BAQ	0.07	0.57	0.56	0.64	0.73	0.75	1.00

 Table 6 Sample summary by the seasonal and back trajectory analyses in this study.

Collected Sample	Mar. ~ May.	Jun. ~ Aug.	Sep. ~ Nov.	Dec. ~ Feb.	Total
Pacific side	14	25	10	0	49
Sea of Japan side	18	3	21	35	77
Total	32	28	31	35	126

Inflow from the P				the Pacifi	c side (n=	49)			Inflow from the Sea of Japan side (n=77)					
Compounds	1,4-BQ	1,2-NQ	1,4-NQ	9,10-PQ	9,10-AQ	4,5-PyrQ	1,2-BAQ	1,4-BQ	1,2-NQ	1,4-NQ	9,10-PQ	9,10-AQ	4,5-PyrQ	1,2-BAQ
1,4-BQ	1.00							1.00						
1,2-NQ	0.31	1.00						0.43	1.00					
1,4-NQ	0.44	0.73	1.00					0.23	0.66	1.00				
9,10-PQ	0.20	0.35	0.44	1.00				0.18	0.64	0.35	1.00			
9,10-AQ	0.12	0.35	0.40	0.83	1.00			-0.15	0.47	0.44	0.65	1.00		
4,5-PyrQ	0.35	0.50	0.51	0.80	0.82	1.00		0.31	0.67	0.40	0.89	0.68	1.00	
1,2-BAQ	0.37	0.52	0.57	0.77	0.85	0.91	1.00	0.00	0.65	0.56	0.66	0.74	0.69	1.00

 Table 7
 Correlation coefficients among PAH quinones by inflow from the Pacffic side and the Sea of Japan

4 まとめ

GC-MS/MS を用いた PAH キノン類の分析法を確立 した. 測定対象とした7種類のPAH キノン類について, 添加回収試験により分析法の定量性を評価したところ, 精度は1.2 - 12.9 RSD%, 真度は 88-122 % であり, 十 分な定量性があることを確認した. 各務原市において, 1 年9 か月にわたり定期的に PM2.5 を捕集し, PM2.5 中の PAH キノン類のモニタリング調査を実施した.

PM2.5 試料からは7種類のPAHキノン類が検出され、 定量を行った.得られた定量値から,PAHキノン類の 季節変動解析を行ったところ、全体的には冬季に高濃 度となる傾向が分かった.一方で、夏季に9,10-PQな どのオルトキノンが高濃度となる日があることも確認 されたことから、二次生成の影響が考えられた.また、 後方流跡線解析により、「日本海側からの流入」と「太 平洋側からの流入」に属性付けを行い、それぞれのPAH キノン類濃度間の相関関係を明らかにした.その結果、 9,10-PQ/9,10-AQ比や4,5-PyrQ/9,10-AQ比が流入起源分 類による2群間で優位に差があることが認められ、こ れらが発生源や越境輸送の指標となる可能性が示唆さ れた.

今後はさらに、時間分解捕集によるPAHキノン類の 測定や、前駆体 PAHs の測定などを実施することによ って、PAHキノン類の大気動態の解明を進めることで、 光化学オキシダント低減策に寄与する知見を得ること ができるものと期待される.

文 献

- 1) 令和5年版 環境·循環型社会·生物多様性白書.
- 板野泰之:都市大気における光化学オキシダン
 ト問題の新展開,生活衛生, Vol. 50, 3, 115-122, 2006.
- 3) 梶井克純: OH 反応性計測によるオゾン生成機構 の解明, J. Jpn. Atmos. Environ, Vol. 56, 1, 2021.
- Pochanart P., Akimoto H., Kinjo Y., Tanimto H.: Surface ozone at four remote island sites and the preliminary

assessment of the exceedances of its critical level in Japan, *Atmospheric Environ.*, Vol. 36, 26, 4235-4250, 2002.

- 5) 亀井成美,中嶋吉弘,山崎晃司,長田拓也,宮崎 洸治,加藤俊吾,石井康一郎,今野秀徳,小林伸 治,梶井克純:自動車排気ガスの OH ラジカル 反応性および反応性成分分析,大気環境学会誌, 45,21-31,2010.
- 6) 中嶋吉弘,松田裕明,井出滋雄,宮崎洸治,山崎 晃司,岡崎創,長田拓也,田島洋介,Suthawaree,J., 加藤俊吾,下紳郎,松永壮,Apel,E.,Greenberg,J., Guenther, A., 上野広行,佐々木啓行,星純也,吉 野彩子,横田久司,石井康一郎,梶井克純:OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断 II-東 京都心部における総合観測→,大気環境学会誌,44, 33-41,2009.
- 光化学オキシダント調査検討会報告書 2017,環 境省、(https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant. html).
- 8) 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 田子博, 飯島明宏, 渡邊雅子, 佐藤圭, 森野悠, 2018年夏季の関東郊外における人為起源・植物起源二次有機エアロゾルマーカーの挙動 エアロゾル研究, 37(2), 117-126, 2022.
- 9) Mohammed S. Alam, Juana Maria Delgado-Saborit, Christopher Stark, Roy M. Harrison : Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity, *Atmospheric Environ.*, 77, 24-35, 2013.
- 10) 小林由典,大河内博,緒方裕子,名古屋俊士:大 気中ガス態多環芳香族炭化水素及びオキシ化多環 芳香族炭化水素の高速溶媒抽出法を用いた同時迅 速前処理法の開発,分析化学,62(10),879-889,2013.
- 11) Akira Toriba, Chiharu Homma, Masahiro Kita, Waka Uozaki, Yaowatat Boongla, Walaipom Orakij, Ning Tang, Takayuki Kameda, Kazuichi Hayakawa : Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbon quinones by gas chromatography-tandem mass spectrometry, following a one-pot reductive trimethylsilyl derivatization, J. Chromatogr. A, 1459, 89–

100, 2016.

- A. K. Cho, D. E. Stefano, Y. You, C. E. Rodriguez, D. A. Schmitz, Y. Kumagai, A. H. Miguel, A. Eiguren-Fernandez, T. Kobayashi, E. Avol, J. R. Froines : Determination of four quinones in diesel exhaust particles SRM 1649, and atmospheric PM2. 5, *Aerosol Sci. Techonol.* 38, 68–81, 2004.
- 13) 片山裕規,後藤知子,亀田貴之,唐寧,松木篤, 鳥羽陽,早川和一:日本および中国における大 気粒子中多環芳香族炭化水素キノンの観測ー濃 度レベルの把握と発生要因の検討ー,J. Jpn. Soc. Atmos. Environ. Vol. 46, 1, 2001.
- 14) Manli Yang, Hassan Ahmed, Weidong Wu, Bijie Jiang, Zhenquan Jia : Cytotoxicity of Air Pollutant 9,10-Phenanthrenequinone : Role of Reactive Oxygen Species and Redox Signaling, *BioMed Res. Int.*,2018.
- 15) 小池 英子:多環芳香族炭化水素と誘導体の毒性 機序解明へのアプローチ,エアロゾル研究,28(1), 34-41,2013.
- 16) Lin Wang, Roger Atkinson, Janet Arey : Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene, *Atmospheric Environ.*, 41, 2025-2035, 2007.
- 17) Richard E. Cochran, Haewoo Jeong, Shokouh Haddadi, Rebeka Fisseha Derseh, Alexandra Gowan, Josef Beránek, Alena Kubátová : Identification of products formed during the heterogeneous nitration and ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environ.*, 128, 92-103, 2016.
- 18) 白岩学:多環芳香族炭化水素の不均一反応による化学変質、エアロゾル研究,28(1),27-33,2013.
- 19) 三澤和洋, 蘓原滉稀, 熊井夕貴, 久須窪雄希, 関根嘉香:光触媒反応による微小粒子状物質(PM2.5)の活性酸素産生能の低減:室内環境, 22(1), 15-22, 2019.
- 20) Oyster L, Adkins H, J. Am. Chem. Soc., 43, 208, 1921.
- Myeong Y. chung, Rick A. lazaro, Dianne Lim, Joscelyne Jackson, Julie Lyon, Dora Rendulic, Alam S. Hasson : Aerosol-Borne Quinones and Reactive Oxygen Species Generation by Particulate Matter Extracts, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4880-4886, 2006.
- 22) Juana Maria Delgado-Saborit, Mohammed S. Alam, Krystal J. Godri Pollitt, Christopher Stark, Roy M. Harrison : Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases, *Atmospheric Environ.*, Vol. 77, 974-982, 2013.

- 23) M. S. Alam, J. M. Delgado-Saborit, C. Stark, and R. M. Harrison : Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2467–2477, 2014.
- 24) Roger Atkinson , Janet Arey, MECHANISMS OF THE GAS—PHASE REACTIONS OF AROMATIC HYDROCARBONS AND PAHS WITH OH AND NO 3 RADICALS, *Polycycl Aromat Compd.* Vol. 27, 1, 2007.
- 25) Yumi Motoyama, Kanae Bekki, Sang Woon Chung, Ning Tang, Takayuki Kameda, Akira Toriba, Keiko Taguchi, Kazuichi Hayakawa : Oxidative Stress More Strongly Induced by ortho- Than para-quinoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in A549 *Cells, J. Health Sci.*, Vol. 55, 5, 845-850, 2009.
- 26) 鳥羽陽, 平成27年度_環境研究総合推進費終了成 果報告書 (5RF-1302)

A monitoring survey of polycyclic aromatic hydrocarbon quinones in PM2.5 collected in Gifu Prefecture

Masahiro KITA, Nobuatsu KANAMORI, Masato OKA

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences: 1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan

Summary

The achievement rate of environmental standards for photochemical oxidants remains extremely low, at almost 0% nationwide, and there is a need to accumulate knowledge that will contribute to measures for their reduction. In this study, we focused on PAH quinones, which are oxidized derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and developed an analytical method for PAH quinones using GC-MS/MS. A monitoring survey of PAH quinones in PM2.5 collected in Kakamigahara was conducted for one year and nine months. Seven species of PAH quinones were detected in PM2.5. Using the monitoring data of PAH quinones, seasonal variation analyses and backward trajectory analyses were conducted. The results showed that the concentrations of PAH quinones tended to be higher in winter. Significant differences in the concentration ratios of each PAH quinones were found depending on the origin of the inflow. It suggested that concentration ratios of PAH quinones may be used for source analysis.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Quinones, PAHs, PM2.5, Back Trajectory Model