

川崎市における大気粉じん中の多環芳香族炭化水素の環境調査結果

Atmospheric Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates in Kawasaki City

福永 顕規 Akinori FUKUNAGA
西村 和彦 Kazuhiko NISHIMURA
原 美由紀 Miyuki HARA

要旨

大気粉じん中の多環芳香族炭化水素について、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/HRMS) を用いて、有害大気汚染物質測定方法マニュアルを参考に分析方法を検討し、さらに、2013 年度に捕集し保管しておいた大気粉じん試料について分析を行った。検討の結果、多環芳香族炭化水素 12 物質群について有害大気汚染物質測定方法マニュアルの分析方法を簡略化しつつ良好な添加回収率を得ることができ、環境試料の分析に適用可能である手法が得られた。大気粉じん試料を測定した結果、環境濃度の年平均値はいずれの物質も臨海部の北部に位置する測定地点が内陸部及び丘陵部に比べて高かった。また、各月の濃度推移では南風が卓越した月に臨海部北部の測定地点で高濃度となったことから、測定地点の南側の発生源の影響を受けたことが示唆された。

キーワード: 多環芳香族炭化水素、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析
Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, GC/HRMS analysis

1 はじめに

ベンゾ[a]ピレンをはじめとする多環芳香族炭化水素は、化石燃料等の不完全燃焼によって発生するといわれており、発がん性を持つものや、それ自体は発がん性のないものでも環境中での反応によって発がん性をもつ誘導体を生じるものもあり¹⁾、その対策が重要視されつつある。

本報告は、大気粉じん中の多環芳香族炭化水素について、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾ (以下、マニュアル) を参考にし、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置 (以下、GC/HRMS) を用いての同時分析法を検討し、結果をとりまとめたものである。また、その分析方法を用いて 2013 年度に採取した大気粉じん中の多環芳香族炭化水素の測定を行ったので併せて報告する。

表1 測定対象物質

PAHs	略字	環数	組成式
フェナントレン	Phe	3	C ₁₄ H ₁₀
アントラセン	Ant	3	C ₁₄ H ₁₀
フルオランテン	Fla	4	C ₁₆ H ₁₀
ピレン	Pyr	4	C ₁₆ H ₁₀
ベンゾ[a]アントラセン	BaA	4	C ₁₈ H ₁₂
クリセン	Chry	4	C ₁₈ H ₁₂
ベンゾ[b]フルオランテン	BbF	5	C ₁₉ H ₁₂
ベンゾ[j]フルオランテン	BjF	5	C ₁₉ H ₁₂
ベンゾ[k]フルオランテン	BkF	5	C ₁₉ H ₁₂
ベンゾ[e]ピレン	BeP	5	C ₁₉ H ₁₂
ベンゾ[a]ピレン	BaP	5	C ₁₉ H ₁₂
ジベンゾ[a, h]アントラセン	DaA	5	C ₂₀ H ₁₄
インデノ[1, 2, 3-cd]ピレン	IP	6	C ₂₀ H ₁₂
ベンゾ[g, h, i]ペリレン	BghiP	6	C ₂₀ H ₁₂

2 方法

2.1 測定対象物質

測定対象物質は表1に示すとおりであり、以下 PAHs とする。

2.2 測定条件の検討

表2に示す測定条件、表3に示す測定イオンで測定した。その結果、BbF、BjF、BkFの3物質は分離が困難であったため、この3物質群はB(b+j+k)Fとして定量することとした。

表2 測定条件

項目	条件
使用機器	JEOL JMS-800D UltraFOCUS
使用カラム	DB-5MS (長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 25 μm)
カラム温度	90°C (1分間保持) → (22.5°C/分) → 270°C → (5°C/分) → 300°C → (20°C/分) → 320°C
注入口温度	280°C
試料注入法	スプリットレス
スプリット開始時間	1.5分
インターフェイス温度	300°C
キャリアーガス	ヘリウム 150kPa
分解能	1000
イオン化法	EI (70eV)
イオン源温度	250°C
検出法	SIM 検出法

表3 測定イオン

PAHs	定量用 m/z	確認用 m/z
Phe	178.0783	176.0626
Ant	178.0783	176.0626
Fla	202.0783	200.0626
Pyr	202.0783	200.0626
BaA	228.0939	226.0782
Chry	228.0939	226.0782
BbF	252.0939	250.0782
BjF	252.0939	250.0782
BkF	252.0939	250.0782
BeP	252.0939	250.0782
BaP	252.0939	250.0782
IP	276.0939	274.0782
DaA	278.1096	276.0939
BghiP	276.0939	274.0782
サロゲート内標準	定量用 m/z	
d ₁₀ -フェナントレン (Phe-d ₁₀)	188.141	
d ₁₀ -ピレン (Pyr-d ₁₀)	212.141	
d ₁₂ -ペリレン (Per-d ₁₂)	264.1662	
d ₁₂ -ベンゾ[a]ピレン (BaP-d ₁₂)	264.1662	
シリンジスパイク	定量用 m/z	
d ₁₀ -フルオランテン	212.141	
d ₁₂ -クリセン	240.1692	

2.3 前処理方法の検討

GC/HRMS はマニュアル記載の四重極 GC/MS と比較して質量分解能が高いため、マニュアルの分析方法の中で抽出及びクリーンアップ操作を簡略化しつつも感度の良い測定結果を得られると考えて検討を行った。

2.3.1 抽出及び濃縮

直径 30 mm の石英繊維ろ紙 (Pallflex2500QAT-UP) にサロゲート内標準を 100ng 添加し、ジクロロメタン 10mL を添加して 10 分間の超音波抽出を 2 回繰り返し、遠心分離装置でろ紙を沈降させたのちに抽出液の上澄みから 5 mL 分取し、窒素気流下で濃縮してヘキサン 1 mL に転溶して試験液とした。マニュアルでは抽出液全量を用いているが、GC/HRMS では十分な感度が得られると考え、半分の量を使用した。

2.3.2 クリーンアップ及び濃縮

2.3.1 で得た試験液を固相抽出用カートリッジ型のシリカゲルカラム (Sep-Pak Silica: Waters 製) に通液し、さらに 10%ジクロロメタン含有ヘキサンを通液して溶出液を 10mL とした。この溶出液を窒素気流下で濃縮してヘキサン 1 mL に転溶した。シリンジスパイク 100ng を添加して GC/MS 測定用試験液とした。今回の測定は GC/HRMS を用いるので環境試料中の夾雑物による影響はこの工程で

十分に取り除かれるものとして、マニュアルにおける水酸化ナトリウム水溶液による遠心沈殿処理を省略した。また、マニュアルに示された 2 つの方法のうち夾雑物の少ない試料に用いる簡易なクリーンアップ方法を選択した。

2.3.3 結果

2.3.3.1 クロマトグラム

簡易なクリーンアップ方法による前処理によっても、夾雑物の影響を受けずに物質の同定が十分に可能である良好なクロマトグラムを得ることができた。図 1 に一例として試料中の BaP のクロマトグラムを示す。

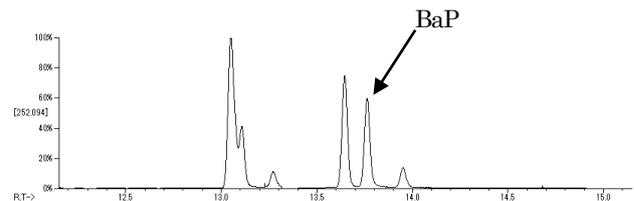


図1 BaP (22pg) のクロマトグラム
(試料採取日 2013 年 7 月 9 日~10 日、
試料採取地点: 環境総合研究所屋上)

2.3.3.2 検出下限値、定量下限値及び操作ブランク

マニュアルに基づき求めた検出下限値、定量下限値及び操作ブランクを表 4 に示す。定量下限値は全ての物質で 0.005ng/m³ 未満であり、マニュアルの目標定量下限値 0.05ng/m³ を一桁以上下回り良好な感度が得られた。また、操作ブランクは Phe、Fla、Pyr、BaA、DaA が定量下限値を上回ったため、環境試料の測定結果によっては取扱いに留意する必要がある。定量下限値算出の繰り返し測定に用いた標準溶液の濃度は 0.2ng/ml であり、大気試料換算は大気捕集量 1440m³、ろ紙面積 407.1cm² として計算した。

表4 検出下限値、定量下限値及び操作ブランク

PAHs	検出下限値	定量下限値	操作ブランク (ng/m ³)
Phe	0.0003	0.0010	0.033
Ant	0.0006	0.0021	ND
Fla	0.0004	0.0014	0.018
Pyr	0.00008	0.00028	0.0099
BaA	0.0008	0.0026	0.016
Chry	0.0008	0.0028	tr(0.0011)
B(b+j+k)F	0.0007	0.0023	ND
BeP	0.0011	0.0038	ND
BaP	0.0010	0.0032	ND
IP	0.0005	0.0018	ND
DaA	0.0005	0.0017	0.0054
BghiP	0.0004	0.0012	ND

ND は検出下限値未満を、tr () は定量下限値未満検出下限値以上であったことを示す。

2.3.3.3 分画試験

石英繊維ろ紙にPAHs及びサロゲート内標準をそれぞれ100ng添加し、2.3.2のクリーンアップのシリカゲルカラムに10%ジクロロメタン含有ヘキサンを通液して得られる溶出液について、1回目の溶出分10mLを画分1、2回目の溶出分10mLを画分2として、PAHsの溶出量の割合を求めた。結果は表5に示すとおりであり、PAHs及びサロゲート内標準のいずれも画分1に96%以上が溶出していたため、測定には画分1を使用することとした。

表5 画分ごとの溶出量の割合

単位：%

PAHs	ブランクろ紙		環境試料	
	画分1	画分2	画分1	画分2
Phe	96.9	3.1	97.1	2.9
Ant	97.9	2.1	97.5	2.5
Fla	97.8	2.2	97.1	2.9
Pyr	98.1	1.9	97.5	2.5
BaA	97.5	2.5	96.8	3.2
Chry	97.6	2.4	97.0	3.0
B(b+j+k)F	97.5	2.5	96.9	3.1
BeP	97.4	2.6	96.9	3.1
BaP	97.9	2.1	97.3	2.7
IP	97.8	2.2	97.0	3.0
DaA	97.7	2.3	96.7	3.3
BghiP	97.7	2.3	97.1	2.9
Phe-d ₁₀	97.1	2.9	97.2	2.8
Pyr-d ₁₀	97.7	2.3	97.2	2.8
Per-d ₁₂	97.8	2.2	97.2	2.8
BaP-d ₁₂	97.7	2.3	97.0	3.0

ブランクろ紙：ろ紙に試薬を添加

環境試料：過去に粉じんを捕集したろ紙に試薬を添加

(試料採取日：2013年7月9日～10日、採取地点：環境総合研究所屋上)

2.3.3.4 添加回収試験

石英繊維ろ紙にPAHs及びサロゲート内標準を50ngずつ添加したものを試料として2.3.1及び2.3.2の前処理の操作を行った後に測定し、PAHs及びサロゲート内標準の回収率を求めた。サロゲート内標準の添加回収率を表6に、サロゲート内標準で補正したPAHsの添加回収率を表7に示す。

ブランクろ紙、環境試料は表5に同じであり、それぞれ3つずつの試料(n=3)を測定した平均値である。サロゲート内標準については、Pyr-d₁₀、Per-d₁₂、BaP-d₁₂は良好な回収率が得られたが、Phe-d₁₀は低いという結果となった。また、PAHsの添加回収率については、いずれのPAHsについても良好な回収率が得られた。

なお、PAHsの添加回収率の補正には、構造の類似性及びPAHsの添加回収率との運動性を考慮してPhe、AntにはPhe-d₁₀を、Fla、Pyr、BaA、ChryにはPyr-d₁₀を、B(b+j+k)F、BeP、BaP、IP、DaA、BghiPにはBaP-d₁₂を使用した。Per-d₁₂を使用しなかった理由は、3.1.3.1で述べる。

表6 サロゲート内標準の添加回収率(n=3)

単位：%

	Phe-d ₁₀	Pyr-d ₁₀	Per-d ₁₂	BaP-d ₁₂
ブランクろ紙	32	84	108	102
環境試料	39	84	111	103

表7 PAHsの添加回収率(n=3)

単位：%

PAHs	ブランクろ紙	環境試料
Phe	92	88
Ant	110	112
Fla	89	85
Pyr	90	85
BaA	103	102
Chry	109	102
B(b+j+k)F	99	108
BeP	93	88
BaP	95	93
IP	112	118
DaA	119	123
BghiP	99	102

3 結果

3.1 環境試料の測定

2013年度に試料採取を行って冷凍保管された石英繊維ろ紙を用いて、PAHsの測定を行った。試料は、ハイボリュームエアサンプラーを用いて、フィルター上に大気中の粉じんを1,000L/分で24時間採取したものである。

3.1.1 試料採取日

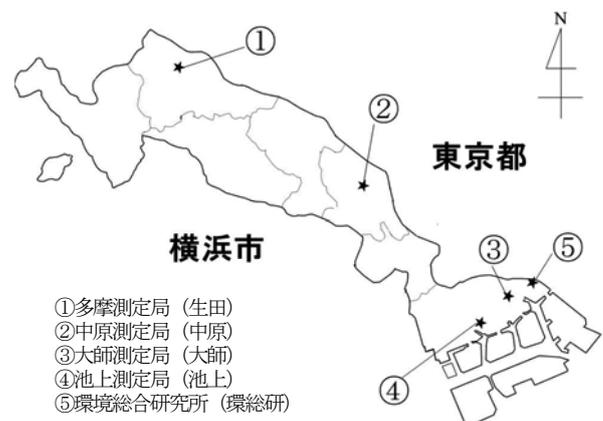
表8に示す。

表8 試料採取日

2013年4月	9～10日	10月	8～9日
5月	8～9日	11月	6～7日
6月	4～5日	12月	3～4日
7月	9～10日	2014年1月	8～9日
8月	6～7日	2月	4～5日
9月	3～4日	3月	4～5日

3.1.2 試料採取地点

図2に示す。



- ①多摩測定局 (生田)
- ②中原測定局 (中原)
- ③大師測定局 (大師)
- ④池上測定局 (池上)
- ⑤環境総合研究所 (環総研)

図2 試料採取地点

3.1.3 測定結果

3.1.3.1 サロゲート内標準の回収率

各測定結果におけるサロゲート内標準回収率を図3に示す。Phe-d₁₀は、23%~88%であり全体的に低かった。Pyr-d₁₀、BaP-d₁₂は、59%~117%であり大半が80%~120%であったため良好であったといえる。一方、Per-d₁₂は120%を超える結果がいくつか見られたためサロゲート内標準として使用しないこととし、環数が5以上であるPAHsの補正には構造に近いBaP-d₁₂を使用することとした。

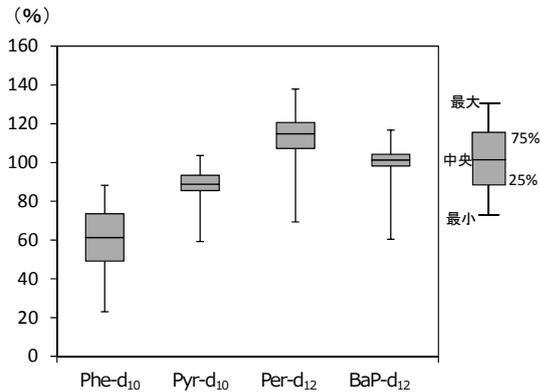


図3 サロゲート内標準の回収率 (n=60)

3.1.3.2 物質別年平均値

試料採取地点ごとの物質別の年平均値を図4に示す。いずれの物質も大師、池上、環総研が生田、中原に比べて高かった。

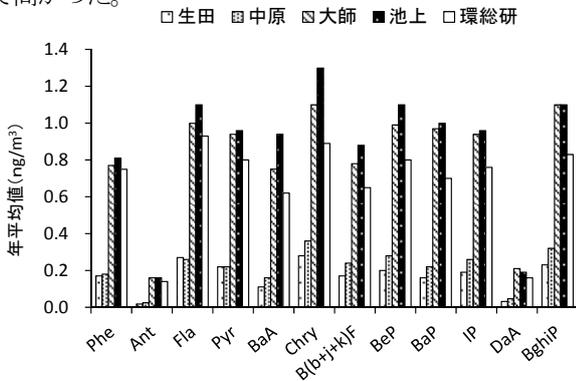


図4 物質別年平均値

3.1.3.3 PAHs 総量の各月の濃度推移

12物質群の濃度の合計値の各月の推移を図5に示す。4月から7月、9月から11月が大師、池上、環総研の3地点で他の2地点と比較して高濃度であった。一方、12月以降は全地点で似た推移を示した。

大師測定局における調査日の風向・風速を図6に示す。図6から、大師、池上、環総研で高濃度がみられた月は測定日の主風向が南系であることから、測定地点よりさらに南側の発生源の影響を受けたことが示唆された。なお、物質別の各月及び年平均濃度は表9に示すとおりである。

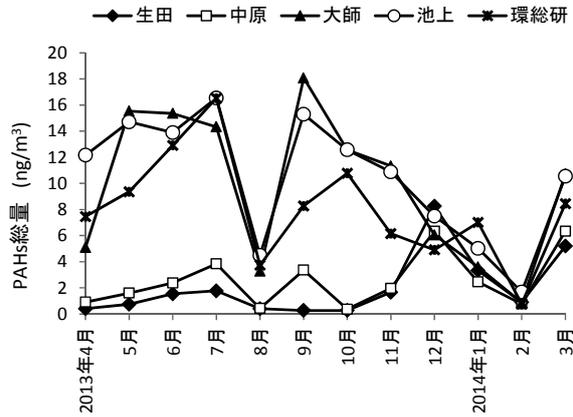


図5 PAHs 総量の各月の濃度推移

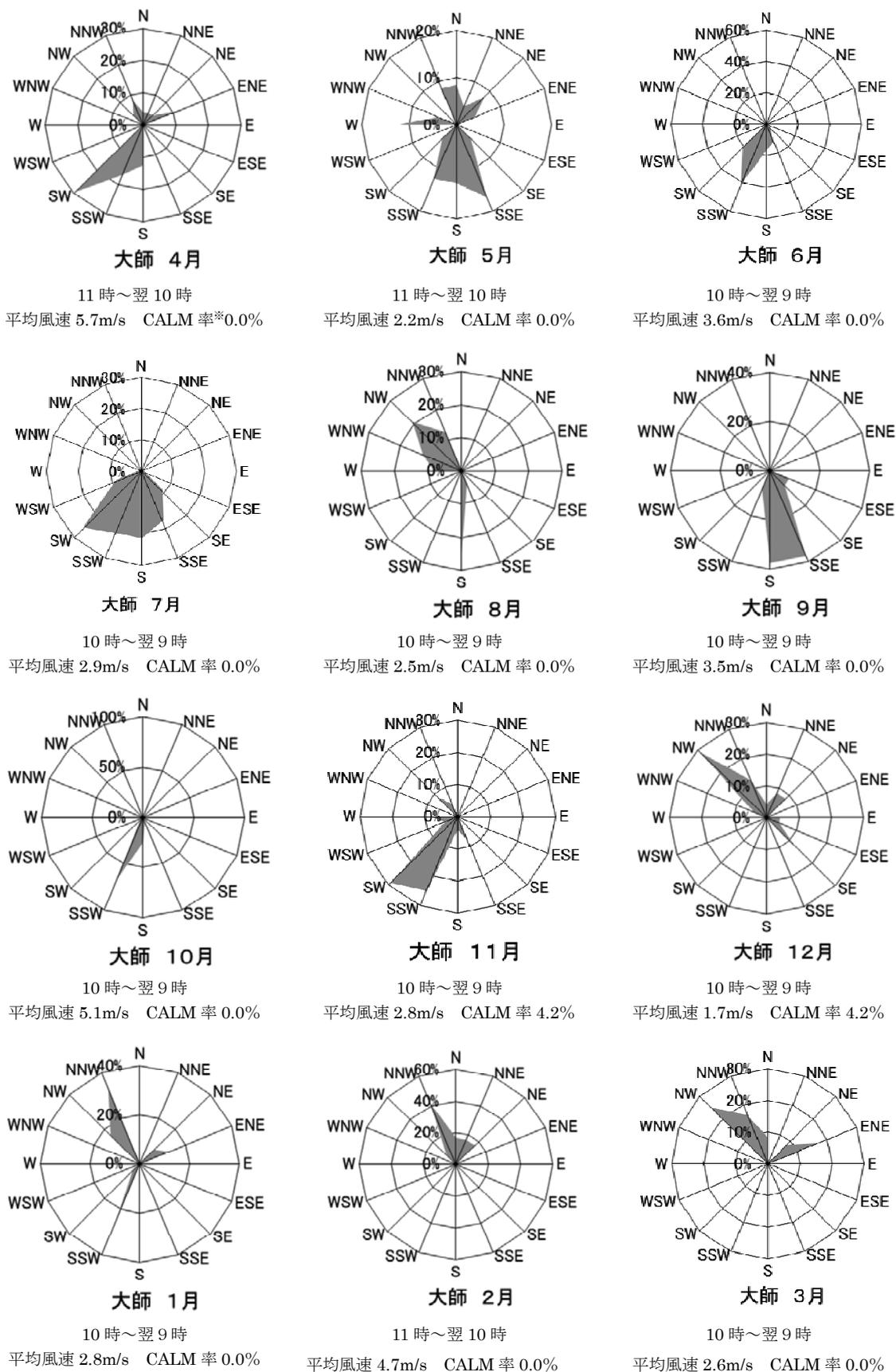
4 まとめ

大気粉じん中のPAHs 12物質群について、今回初めてGC/HRMSを用いた分析を行った。分析法の検討結果としては、添加回収率及びサロゲート内標準回収率は良好な結果であり、既存のマニュアルの分析法を簡略化した方法でも実環境試料への適用が可能であることが確認できた。今回はBbF、BjF、BkFの分離を十分に行うことができなかったが、分離を改善する手法としては、PAHsの分離能力に優れたカラムを使用することや、高速液体クロマトグラフ(HPLC)ー蛍光検出法³⁾による分析法を使用して手法を検討していきたい。また、Phe-d₁₀のサロゲート内標準回収率が低かったが、ブランクろ紙、環境試料のいずれも低かったことから、粉じん量や試料中の夾雑物の影響によることは考えにくい。前処理操作において消失したものと推察されるため、それぞれの操作の前後で回収率の確認を行ってきたい。

2013年度に採取した大気粉じん試料を用いて分析を行った結果、大師、池上、環総研で高濃度となる傾向にあり、試料採取地点の南側の発生源の影響を受けたことが示唆された。今回は大気粉じん中のPAHsについて分析したが、Phe、Ant、Fla、Pyrは大気中では主にガス態で存在することが知られているため⁴⁾、ガス態を含めたより正確な環境濃度の把握にあたっては、ガス態の捕集が可能な捕集材の使用等を検討していきたい。

文献

- 1) 常盤寛：芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性、発がん性との関連性、変異原性試験、2、76~89 (1993)
- 2) 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、(2011)
- 3) 藤田雅俊、大河内博、緒方裕子、名古屋俊士、皆巳幸也：スターバー抽出/蛍光検出HPLCによる大気水相中多環芳香族炭化水素の定量、分析化学 vol. 62、No. 12、1111~1116 (2013)
- 4) 吉岡英俊、秋山薫、泉川碩雄：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動(第4報)ーガス・粒子分配及び元素炭素との関係についてー、東京都環境科学研究所年報、1996年、9~16 (1996)



※CALMは風速0.4m/s以下

図6 大師測定局における試料採取日の風向・風速 (2013年4月～2014年3月)

表9 物質別の各月の濃度

単位:ng/m³

地点	調査月	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chry	B(b+j+k)F	BeP	BaP	IP	DaA	BghiP
生田	2013年4月	0.073	0.010	0.066	0.051	0.023	0.039	0.023	0.026	0.022	0.025	0.014	0.030
	5月	0.073	0.012	0.090	0.089	0.047	0.093	0.055	0.064	0.053	0.065	0.016	0.083
	6月	0.17	0.024	0.27	0.22	0.076	0.19	0.10	0.12	0.10	0.11	0.020	0.13
	7月	0.11	0.011	0.25	0.21	0.058	0.27	0.16	0.21	0.14	0.16	0.021	0.19
	8月	0.044	0.0039	0.039	0.038	0.028	0.049	0.043	0.044	0.018	0.039	0.0059	0.054
	9月	0.036	0.0031	0.019	0.023	0.022	0.019	0.018	0.025	0.017	0.028	0.0046	0.054
	10月	0.045	0.021	0.026	0.028	0.025	0.015	0.013	0.018	0.014	0.022	0.0035	0.038
	11月	0.11	0.016	0.17	0.14	0.085	0.22	0.16	0.18	0.13	0.19	0.026	0.25
	12月	0.52	0.044	1.1	0.94	0.44	1.2	0.68	0.82	0.73	0.72	0.12	0.93
	2014年1月	0.24	0.020	0.28	0.25	0.20	0.50	0.32	0.34	0.28	0.38	0.059	0.45
	2月	0.12	0.017	0.10	0.086	0.056	0.13	0.071	0.072	0.046	0.087	0.012	0.10
	3月	0.48	0.034	0.76	0.62	0.30	0.68	0.42	0.48	0.40	0.45	0.076	0.50
	年平均値	0.17	0.018	0.27	0.22	0.11	0.28	0.17	0.20	0.16	0.19	0.031	0.23
中原	2013年4月	0.15	0.016	0.15	0.12	0.037	0.11	0.057	0.064	0.048	0.066	0.014	0.081
	5月	0.13	0.020	0.19	0.19	0.10	0.23	0.12	0.14	0.13	0.15	0.024	0.19
	6月	0.27	0.043	0.38	0.31	0.14	0.27	0.16	0.19	0.18	0.18	0.038	0.21
	7月	0.26	0.032	0.52	0.44	0.17	0.56	0.32	0.40	0.33	0.36	0.057	0.39
	8月	0.046	0.0050	0.042	0.043	0.026	0.046	0.047	0.044	0.023	0.043	0.0072	0.058
	9月	0.11	0.022	0.19	0.20	0.23	0.31	0.37	0.50	0.40	0.43	0.095	0.50
	10月	0.048	0.015	0.041	0.040	0.035	0.028	0.027	0.031	0.023	0.036	0.0061	0.042
	11月	0.13	0.025	0.17	0.15	0.12	0.26	0.19	0.22	0.18	0.22	0.030	0.28
	12月	0.30	0.034	0.51	0.45	0.39	1.1	0.60	0.72	0.60	0.68	0.11	0.88
	2014年1月	0.18	0.023	0.22	0.19	0.15	0.37	0.23	0.25	0.19	0.28	0.041	0.34
	2月	0.12	0.023	0.086	0.065	0.048	0.11	0.059	0.062	0.034	0.070	0.0095	0.088
	3月	0.41	0.037	0.58	0.50	0.43	0.91	0.64	0.76	0.55	0.65	0.12	0.74
	年平均値	0.18	0.024	0.26	0.22	0.16	0.36	0.24	0.28	0.22	0.26	0.046	0.32
大師	2013年4月	0.56	0.10	0.68	0.59	0.41	0.54	0.37	0.43	0.45	0.40	0.10	0.46
	5月	1.5	0.28	2.1	1.9	1.4	1.8	1.1	1.3	1.5	1.2	0.25	1.3
	6月	2.1	0.49	2.3	2.0	1.2	1.4	0.93	1.1	1.3	1.1	0.23	1.2
	7月	0.88	0.16	1.5	1.3	1.1	1.8	1.2	1.5	1.5	1.5	0.35	1.6
	8月	0.33	0.067	0.39	0.35	0.26	0.31	0.26	0.31	0.29	0.30	0.066	0.36
	9月	0.72	0.16	1.3	1.3	1.3	1.7	1.7	2.3	2.2	2.3	0.52	2.6
	10月	1.0	0.25	1.1	1.0	0.89	1.0	1.1	1.5	1.2	1.4	0.36	1.7
	11月	0.89	0.20	1.2	1.1	0.94	1.4	0.93	1.1	1.1	1.0	0.23	1.2
	12月	0.33	0.036	0.61	0.53	0.36	0.93	0.54	0.65	0.59	0.61	0.095	0.77
	2014年1月	0.25	0.044	0.28	0.25	0.27	0.59	0.32	0.36	0.28	0.41	0.071	0.48
	2月	0.13	0.023	0.091	0.075	0.051	0.13	0.068	0.071	0.043	0.080	0.012	0.093
	3月	0.48	0.076	0.92	0.88	0.95	1.5	0.95	1.3	1.2	1.1	0.22	1.2
	年平均値	0.77	0.16	1.0	0.94	0.75	1.1	0.78	0.99	0.97	0.94	0.21	1.1
池上	2013年4月	0.92	0.17	1.2	1.0	1.1	1.5	1.1	1.3	1.1	1.2	0.27	1.3
	5月	1.4	0.28	1.8	1.6	1.6	1.9	1.0	1.2	1.4	1.1	0.22	1.2
	6月	1.8	0.38	2.0	1.7	1.2	1.3	0.90	1.1	1.2	0.99	0.20	1.2
	7月	1.2	0.25	1.8	1.5	1.3	2.0	1.4	1.8	1.7	1.6	0.36	1.6
	8月	0.47	0.097	0.56	0.55	0.41	0.52	0.32	0.39	0.37	0.33	0.061	0.42
	9月	0.97	0.20	1.3	1.2	1.2	1.4	1.5	1.9	1.7	1.7	0.34	1.8
	10月	0.89	0.21	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.4	1.3	1.2	0.29	1.5
	11月	0.75	0.15	0.98	0.89	1.0	1.4	0.99	1.2	1.1	0.99	0.20	1.2
	12月	0.43	0.049	0.81	0.73	0.56	1.2	0.60	0.75	0.63	0.70	0.093	0.92
	2014年1月	0.34	0.059	0.36	0.35	0.53	0.92	0.43	0.49	0.46	0.46	0.072	0.56
	2月	0.16	0.025	0.18	0.20	0.18	0.27	0.11	0.13	0.11	0.13	0.015	0.18
	3月	0.46	0.064	0.66	0.59	1.2	1.7	1.0	1.2	1.2	1.1	0.19	1.2
	年平均値	0.81	0.16	1.1	0.96	0.94	1.3	0.88	1.1	1.0	0.96	0.19	1.1
環総研	2013年4月	1.2	0.20	1.3	1.0	0.53	0.70	0.40	0.49	0.53	0.44	0.10	0.55
	5月	0.90	0.16	1.3	1.1	0.74	1.1	0.68	0.81	0.82	0.75	0.14	0.88
	6月	1.8	0.36	1.9	1.6	0.98	1.2	0.87	1.0	1.0	0.94	0.20	1.0
	7月	1.1	0.24	1.7	1.5	1.2	1.8	1.4	1.8	1.8	1.7	0.42	1.9
	8月	0.33	0.072	0.37	0.34	0.30	0.35	0.31	0.41	0.32	0.40	0.081	0.46
	9月	0.45	0.10	0.64	0.61	0.59	0.68	0.86	1.1	0.93	1.1	0.20	1.0
	10月	1.1	0.24	0.95	0.83	0.92	1.0	0.90	1.2	0.82	1.2	0.30	1.3
	11月	0.66	0.12	0.84	0.71	0.47	0.70	0.45	0.55	0.48	0.53	0.098	0.56
	12月	0.36	0.031	0.67	0.55	0.28	0.68	0.41	0.47	0.40	0.47	0.07	0.51
	2014年1月	0.44	0.083	0.49	0.46	0.63	1.1	0.71	0.82	0.58	0.73	0.15	0.83
	2月	0.13	0.023	0.090	0.068	0.044	0.12	0.059	0.060	0.026	0.071	0.0096	0.076
	3月	0.55	0.071	0.91	0.80	0.71	1.3	0.73	0.89	0.69	0.80	0.15	0.86
	年平均値	0.75	0.14	0.93	0.80	0.62	0.89	0.65	0.80	0.70	0.76	0.16	0.83