

ノート

## 三重県におけるベンゾ(a)ピレンの状況について

佐来栄治, 高士昇吾, 西木美紗子, 寺本佳宏, 西山 亨<sup>1)</sup>, 吉岡 理

### Current Status of Benzo[a]pyrene in Mie Prefecture

Eiji SARAI, Shogo TAKASHI, Misako NISHIKI, Yoshihiro TERAMOTO,  
Tooru NISHIYAMA and Osamu YOSHIOKA

1999年4月～2013年3月に測定した有害大気汚染物質であるベンゾ(a)ピレンの調査結果について、解析を行った。ベンゾ(a)ピレン濃度の変動は、年および地点による差はあるものの春～秋期にかけて低く、秋～春期にかけて高い傾向を示しながら調査開始以来減少傾向を示した。このことは、調査地点の三重県北中部地域の一部が2001年に自動車NOx・PM法の対策地域の指定を受け、対策をおこなってきた効果などが現れたと考えられる。また、黄砂飛来によって4月のベンゾ(a)ピレン濃度が、若干高い傾向にあった。大気環境中の物質の挙動は、気温、風向、風速、天候等の影響を受け年間や季節でも変動が大きく傾向等を評価しにくい。今回14年間の測定結果を解析することにより三重県北中部地域の大気環境中ベンゾ(a)ピレン濃度が減少傾向にあると考えられた。

キーワード：ベンゾ(a)ピレン, 浮遊粉じん, 有害大気汚染物質, 黄砂

#### はじめに

環境省では1996年公布の大気汚染防止法改正により、化学物質や重金属等といった有害大気汚染物質の中から大気環境中に存在していると考えられる物質を234種選定し、その中でも健康に対するリスクが高いと考えられる22物質を「優先取組物質」として選定した。これらの物質は現状の濃度では、直ちに人の健康に被害を与えるものではないが、長期間継続的に暴露された場合には、何らかの健康影響を生じる可能性を否定しきれないため有害大気汚染物質調査として1997年より地方公共団体で調査を開始している。当研究所においても、有害大気汚染物質の測定を1997年の10月から順次実施している。1998年10月から6地点(2012年度は2地点)で測定を行っているベンゾ(a)ピレン(以下、「B(a)P」と略)の1999年4月～2013年3月までの測定結果および、2011年5月の黄砂の飛来時に四日市市桜地点(保健環境研究所)においてB(a)Pの測定を行った結果について、解析を行ったので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 調査地点

調査地点は、三重県北中部地域の大気環境常時

表1 調査地点の概要

地点名	測定局の区分	調査期間(年度)
① 桑名上野	一般環境	99～02,04～10
② 北星高校	一般環境	99～04
③ 亀山みなみ保育園	一般環境	99～01
④ 名張小学校	一般環境	99～04
⑤ 津西が丘小学校	一般環境	99～03
⑥ 国道23号松阪曾原	沿道	99～04
1 伊賀緑ヶ丘中学校	一般環境	05～07
2 松阪第五小学校	一般環境	05～07
A 桑名庁舎		11～
B 国道23号鈴鹿	沿道	05～
C 保健環境研究所		10～

監視測定局のうち、表1および図1に示す6地点(①～⑥)において開始したが、2011年度まで地点の変更および減少があり現在は2地点(A,B)となっているなか、2005～2007年度の調査地点を1,2で示した、各地点の調査期間を表1に示し、また①については、2010年度からAに移ったがデ

<sup>1)</sup>企業庁水質管理情報センター

ータについては連続しているものとして扱った。  
また、有害大気汚染物質調査とは別に、2010年8月より、AおよびBサンプリングと同日に保健環境研究所の屋上(C)でのB(a)Pの測定を開始した。

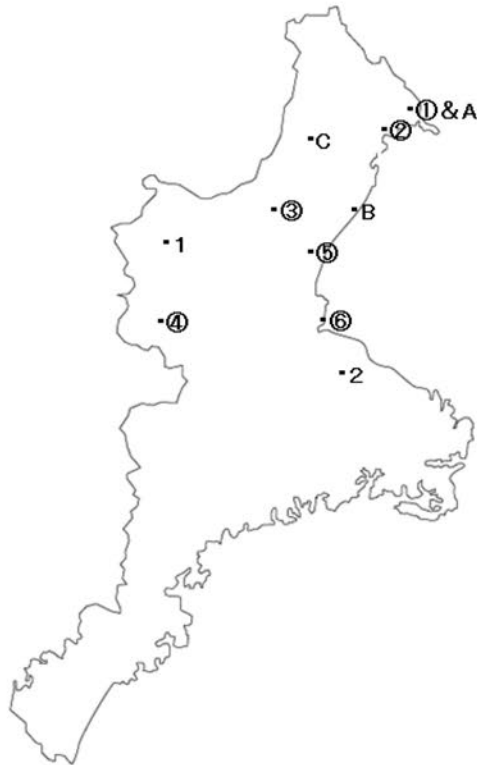


図1 調査地点

## 2. 調査期間

1998年10月～2013年3月

## 3. 調査対象物質

ベンゾ(a)ピレン (B(a)P)

## 4. 試薬・器具・装置

### 1) 試薬

- ・B(a)P：スペルコ製の混合標準原液を用いた。
- ・トルエン：和光純薬残留農薬分析用(300)
- ・ジクロロメタン，ヘキサン，アセトン：和光純薬残留農薬分析用(5000)
- ・アセトン：関東化学残留農薬分析用(5000)
- ・アセトニトリル：関東化学 LC 分析用
- ・精製水：ミリQ水 (MILIPORE)を使用した。
- ・ジメチルスルホキシド：和光純薬

### 2) 装置・器具

- ・高速液体クロマトグラフー分光蛍光検出器 (HPLC-FLD)：Agilent Tec.社製 1100 シリーズ
- ・分析カラム：SUPELCO SIL LC-PAH (50mm × 4.6mm φ，粒子径 3μm)
- ・高速冷却遠心器：(株)トミー精工 RS-18
- ・超音波発生装置：BRANSON 社製 5510
- ・恒温槽：抽出液の濃縮に 40℃で使用した。
- ・石英繊維フィルタ (以下、「フィルタ」と略)：

PALLFLEX(Membrance Filter) 東京ダイレック  
・0.2μm フィルタ：ADVANTEC 製 DISMIC-13HP  
を使用した。

## 5. 採取・分析方法

採取・分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に従って行った。

### 1) 試料採取

フィルタをハイボリュームエアサンプラーに装着し、毎月同じ期間に2地点実施し、大気試料を約 1,000L/min で 24 時間吸引し捕集を行った。現在は、桑名庁舎、国道 23 号線鈴鹿、保健環境研究所の3地点を同じ期間に行っている。

2011年5月の黄砂の飛来時には、5月2日～20日まで、保健環境研究所屋上(C)で24～42時間サンプリングを11回行った。

### 2) フィルタ

使用したフィルタは、サンプリング前後で湿度を 50%に設定したデシケーター内に 24 時間以上保存し、秤量後サンプリングおよび分析に使用した。速やかに分析出来ない場合は、秤量後冷凍保存(-20℃)した。また、フィルタに捕集された粒子を積算流量 (1 気圧, 20℃) で除したものを、浮遊粉じん濃度とした。

### 3) 前処理 (抽出) 方法

サンプリングを行ったフィルタの 1/4 を、細かく裁断し、遠心沈殿管(50mL)に入れ、ジクロロメタン 30mL を加え、20 分間超音波処理して対象物質を抽出した。この抽出液を 3000rpm で 15 分間遠心処理を行い、上澄み液 10mL をスピッツ管に分取した。その後、ジメチルスルホキシド 30μL を添加し、スピッツ管を恒温槽中で、窒素を吹き付けて乾固直前まで濃縮した。少量のアセトニトリルに再溶解後、1mL にメスアップし、0.2μm フィルタでろ過したものを分析溶液とした。

### 4) 分析条件

前処理を行った分析溶液は、表 2 の分析条件のとおり HPLC-FLD で分析を行った。

表 2 分析条件

カラム	: SUPELCO SIL LC-PAH(120 Å) 50mm × 4.6mm(3μm)
移動相	: A: H <sub>2</sub> O B: CH <sub>3</sub> CN 0→40min A: B=25: 75
流量	: 0.8mL/min
カラム温度	: 37℃
注入量	: 10μL
FLD条件	1999.4 ~ 2012.9 : 0→40min 励起: 365nm, 蛍光: 410nm 2012.10 ~ : 0→40min 励起: 295nm, 蛍光: 410nm

調査開始当初は、FLD の条件を励起波長:365nm・蛍光波長:410nm で測定を行っていたが、大気環境中の B(a)P 濃度の低下に伴い、現在



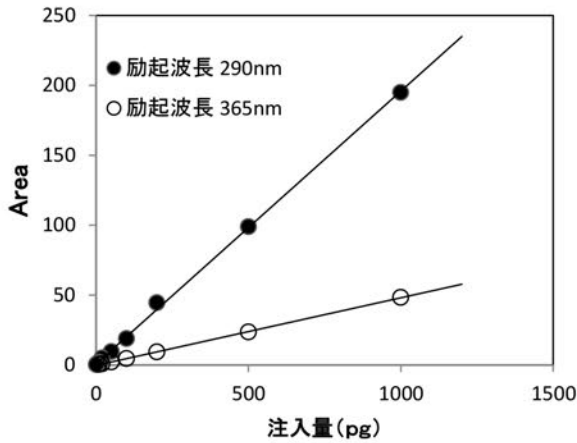


図 2 B(a)P の検量線

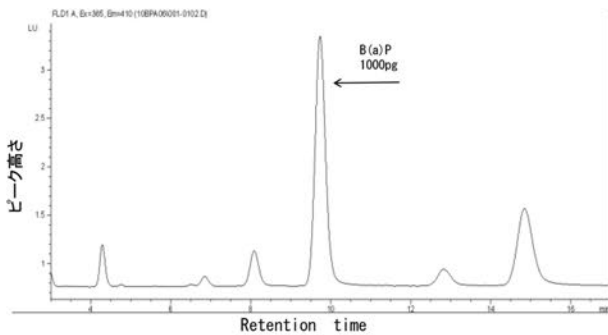


図 3-1 調査開始当初の B(a)P のクロマトグラム  
(励起波長:365nm・蛍光波長:410nm)

は励起波長:295nm・蛍光波長:410nm で測定を行っている。図 2 に、両波長の検量線および図 3-1 および図 3-2 にクロマトグラムを示した。

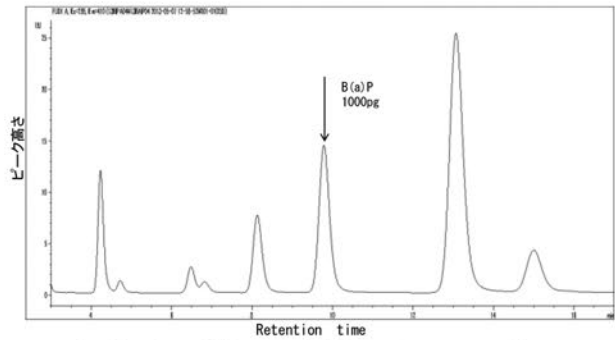


図 3-2 現在の B(a)P のクロマトグラム  
(励起波長:295nm・蛍光波長:410nm)

### 結果および考察

#### 1. B(a)P 濃度の経年変化について

図 4 に 1999 年 4 月～2013 年 3 月における各調査地点の B(a)P 濃度の経年変化を、表 3 に各調査地点の B(a)P 濃度の年平均値を示した。その結果、1999 年 4 月～2013 年 3 月における B(a)P 濃度の気中の変動は、年および地点による差はあるものの春～秋期にかけて低く、秋～春期にかけて高い傾向を示しながら調査開始以来減少傾向を示した。また、図 5 に各調査地点の B(a)P 濃度年平均値の経年変化を、図 6 に一般環境および沿道の B(a)P 濃度年平均値の経年変化を示した。2012 年度が A と C 地点において B(a)P 濃度が僅かに上昇したが、図 4 に示した経年変化同様 1999 年度以降 B(a)P 濃度は減少傾向にあった。このことは、調査地点の三重県北中部地域の一部が 2001 年に自動車 NOx・PM 法の対策地域の指定を受け、対策をおこなっている効果などが現れたと考えられる。

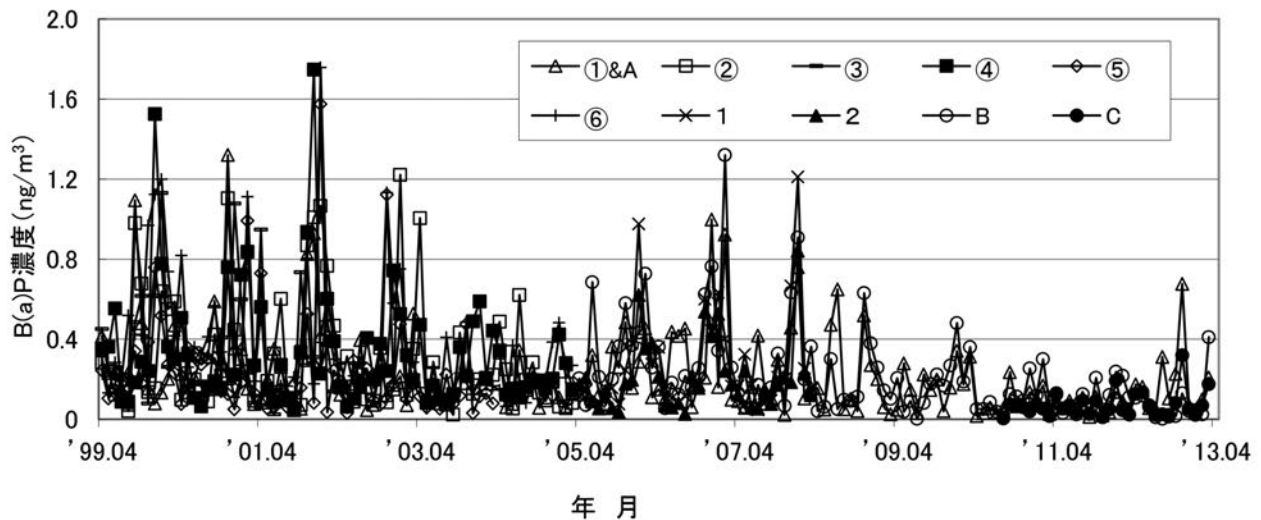


図 4 各調査地点の B(a)P 濃度の経年変化

表3 各調査地点のB(a)P濃度の年平均値

年度	①&A	②	③	④	⑤	⑥	1	2	B	C
1999	0.32	0.38	0.38	0.43	0.29	0.56				
2000	0.36	0.29	0.31	0.36	0.27	0.41				
2001	0.36	0.47	0.28	0.45	0.31	0.43				
2002	0.18	0.28		0.29	0.26	0.40				
2003		0.24		0.28	0.14	0.21				
2004	0.15	0.21		0.21		0.23				
2005	0.24						0.26	0.21	0.35	
2006	0.35						0.28	0.23	0.39	
2007	0.23						0.30	0.20	0.26	
2008	0.22								0.19	
2009	0.17								0.19	
2010	0.083								0.11	0.048
2011	0.072								0.11	0.068
2012	0.18								0.083	0.092

(単位:ng/m<sup>3</sup>)

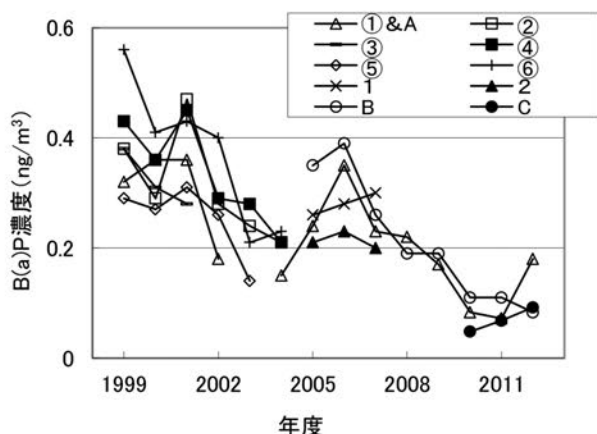


図5 各調査地点のB(a)P濃度年平均値の経年変化

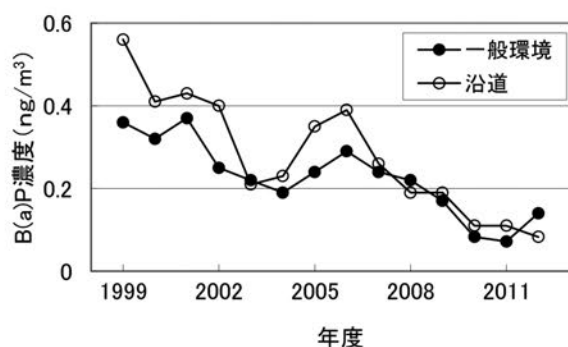


図6 一般環境および沿道のB(a)P濃度年平均値の経年変化

## 2. B(a)P濃度の季節変化について

図7に1999年4月～2013年3月における各調査地点のB(a)P濃度の月別平均値の推移を示した。その結果、調査を2011年度に開始したC地点を除いては、3～9月にかけて低く、10～2月にかけて高い傾向にあった。このことは、10～2月

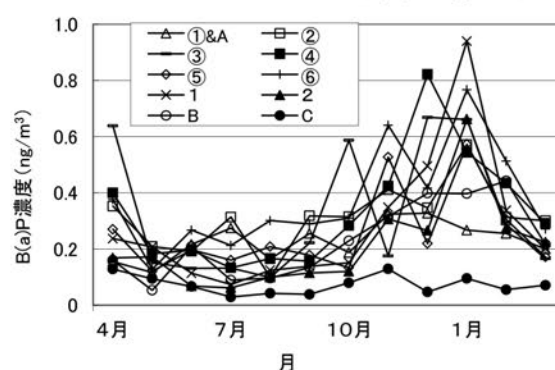


図7 B(a)P濃度の月変化(各地点の平均値)

は気温が低く暖房等の化石燃料の燃焼が多くなることや冬期に大気が安定することによりB(a)P濃度が上昇し、逆に3～9月の気温の高い時期は化石燃料の燃焼が少ないことや紫外線などによる光化学反応で分解されてB(a)P濃度が減少すると考えられる。3～9月のB(a)P濃度の低い期間において、4月のB(a)P濃度が高い傾向にあった。その原因を調べるために、図8に、調査期間中の各地点の浮遊粉じん濃度の月別平均値の推移を示した。砂場に隣接していたため粒子の巻き上げの影響を受け高くなったと考えられる2の調査地点を除いて浮遊粉じん濃度は、年間を通してあまり変化していないが4月に少し高い傾向にあることを示した。このことは、黄砂の飛来により浮遊粉じん濃度が上昇したことによるものと推察され、このことが4月のB(a)P濃度が高い要因と考えられた。次に、浮遊粉じん中B(a)P濃度の月変化を図9に示した。その結果、浮遊粉じん中B(a)P濃度は、大気中濃度と同様に10～2月に若干高い傾向にあった。

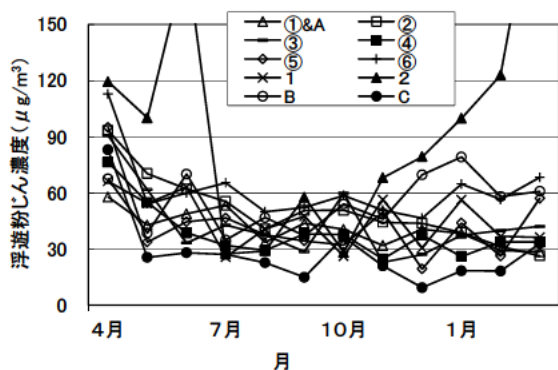


図8 浮遊粉じん濃度の月変化（各地点の平均値）

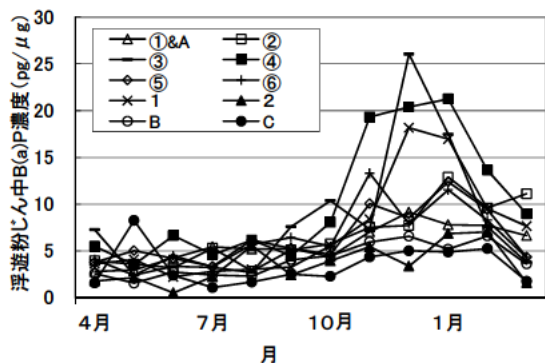


図9 浮遊粉じん中のB(a)P濃度の月変化（各地点の平均値）

### 3. 黄砂飛来時期のB(a)P濃度について

B(a)P濃度の季節変化において、4月のB(a)P濃度が高い要因として黄砂の飛来が考えられたので、2011年5月の黄砂飛来時にB(a)Pの測定を保健環境研究所で行った。まず、2011年5月の浮

遊粒子状物質(SPM)がどのような状態にあったか知るために、保健環境研究所に一番近い一般環境測定局である西朝明中学校測定局(四日市市北山町1169番地)の5月1日～31日までのSPM濃度および保健環境研究所でのサンプリング期間を図10に示す。その結果、①、②、⑥～⑧、⑩と⑪のサンプリング期間が黄砂影響を受けた期間、③～⑤と⑨が黄砂の影響が少なかった期間と考えられる。表3に、2011年5月にサンプリングを行った①～⑪のB(a)P濃度、浮遊粉じん濃度(表中では粉じん濃度と略)、浮遊粉じん中B(a)P濃度(表中では粉じん中濃度と略)を示した。その結果、粉じん濃度が高い黄砂の影響を受けた期間のB(a)P濃度は $0.092\sim 0.45\text{ng/m}^3$ であり、粒子濃度が低く黄砂の影響を受けていない期間の $0.018\sim 0.053\text{ng/m}^3$ に比べて高い傾向にあった。このことは、既報<sup>2)</sup>にもあるとおり、東アジアの砂漠地帯や黄土地帯の粒子で構成される黄砂が、風によって拡散・移動して来る間に、石炭や石油等の化石燃料の燃焼時に発生するB(a)Pを取り込んで来たと考えられる。また、黄砂の影響を受けた期間中のB(a)P濃度についても濃度差が5倍程度あり、黄砂により含まれるB(a)P濃度に違いがあると推察された。

次に、表5にA～C地点における調査開始以来の5月の平均値と2011年5月のC地点で、黄砂影響を受けた期間および黄砂の影響が少なかった期間の平均値を示した。A～CのB(a)P濃度の値は、黄砂の影響のある期間および影響のない期間の間にあり、黄砂はB(a)P濃度に影響を与えていると推察された。

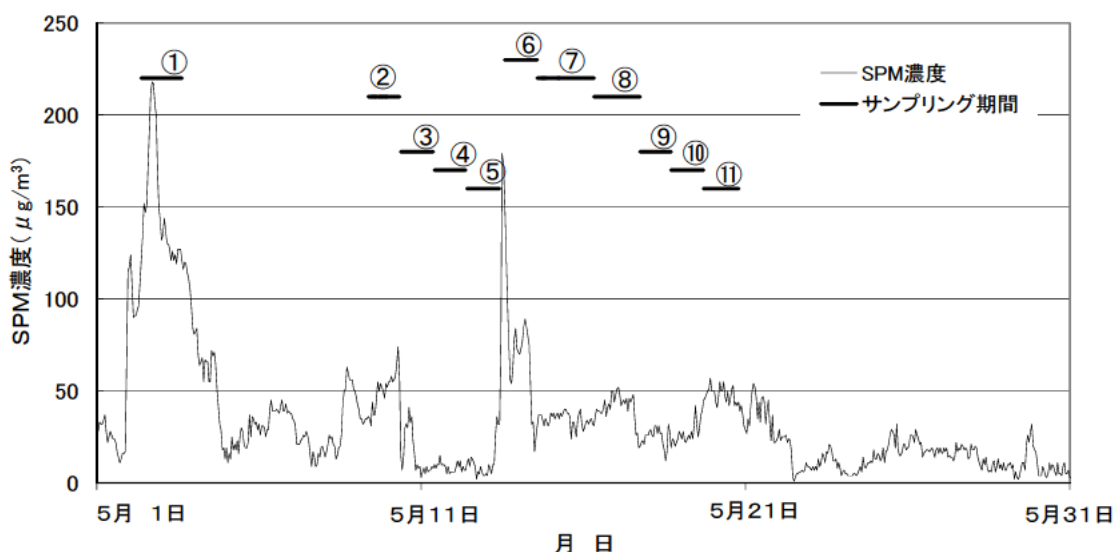


図10 2011年5月1日～31日の西朝明中学校測定局のSPM濃度および保健環境研究所におけるサンプリング期間



表 4 2011 年 5 月の保健環境研究所における B(a)P 濃度，浮遊粉じん，浮遊粉じん中 B(a)P 濃度

サンプリング期間	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
B(a)P濃度	0.092	0.18	0.023	0.053	0.018	0.28	0.31	0.45	0.046	0.21	0.37
粉じん濃度	360	94	13	4.0	11	160	100	84	29	47	75
粉じん中濃度	0.26	1.9	1.7	13	1.6	1.8	3.1	5.4	1.6	4.4	4.9

単位：B(a)P濃度：ng/m<sup>3</sup>，粉じん濃度：μg/m<sup>3</sup>，粉じん中濃度：pg/μg

表 5 A, B および C 地点の調査開始以来の 5 月平均値および 2011 年 5 月の保健環境研究所での B(a)P 濃度，浮遊粉じん濃度，浮遊粉じん中 B(a)P 濃度の平均値

	A地点 (5月の 平均値)	B地点 (5月の 平均値)	C地点 (5月の 平均値)		
			黄砂影響		
			あり	なし	
B(a)P濃度	0.12	0.050	0.094	0.27	0.035
粉じん濃度	43	39	26	130	14
粉じん中濃度	3.0	1.6	8.3	3.1	4.5

単位：B(a)P濃度：ng/m<sup>3</sup>，粉じん濃度：μg/m<sup>3</sup>，粉じん中濃度：pg/μg

### まとめ

1999 年 4 月～2013 年 3 月に測定したベンゾ(a)ピレンの調査結果について，解析および検討を行った結果，次の知見が得られた。

1. ベンゾ(a)ピレン濃度の変動は，年および地点による差はあるものの春～秋期にかけて低く，秋～春期にかけて高い傾向を示しながらいずれの地点も調査開始以来減少傾向を示した。
2. 各調査地点の B(a)P 濃度の月別平均値の推移も前述のとおり，3～9 月にかけて低く，10～2 月にかけて高い傾向にあった。
3. 3～9 月の B(a)P 濃度の低い期間において，4 月の B(a)P 濃度が高い傾向にあった。その原

因は，黄砂の影響によるものと推察された。

4. 黄砂の影響を受けた浮遊粉じん濃度が高い期間の B(a)P 濃度は，黄砂の影響を受けていない浮遊粉じん濃度が低い期間の B(a)P 濃度に比べて約 5 倍高かった。
5. 大気環境中の物質の挙動は，気温，風向，風速，天候等の影響を受け年間や季節でも変動が大きく傾向等を評価しにくい，今回 14 年間の測定結果を解析することにより三重県北中部地域の大气環境中 B(a)P 濃度が減少傾向にあると推察された。

本報告は，第 53 回大気環境学会年会<sup>3)</sup>で発表した内容に 2012 年度の測定結果を追加してまとめたものである。

### 文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定法マニュアル（水銀・ベンゾ [a] ピレン）（平成 11 年 3 月）。
- 2) 西山 亨，佐来栄治：黄砂飛来時の多環芳香族炭化水素について，三重保環研年報，第 10 号，48-54(2008)。
- 3) 佐来栄治，西山 亨，寺本佳宏：三重県におけるベンゾ (a) ピレンの状況について，第 53 回大気環境学会年会 (2012.9.12-14 横浜市)