

## ノート

# 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類 について(4)

佐来栄治, 小山善丸<sup>1)</sup>, 西山 亨, 吉岡 理

## Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contained in Suspended Particulate Matter ( )

Eiji SARAI, Yoshimaru KOYAMA, Tooru NISHIYAMA  
and Osamu YOSHIOKA

浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)について, 三重県北勢地域の3地点(納屋, 桑名, 桜)において2008年8月から2011年3月にかけてパーソナルカスケードインパクト(PCI)サンプラーを用いて粒径別実態調査を行った。

実態調査の結果, フィルターに捕集されたPAHsの濃度については, 粒径別では各地点とも納屋, 桑名, 桜とも $2.5\mu\text{m}$ 以下 $>2.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  $>10\mu\text{m}$ 以上の順に高く, 地点別では, 各粒径とも納屋>桑名>桜の順に高かった。また, 各地点とも秋期から春期にかけて高く, 春期から秋期にかけて低いという季節変化が見られた。粒子濃度についても, PAHsの濃度と同様に納屋, 桑名, 桜とも $2.5\mu\text{m}$ 以下 $>2.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  $>10\mu\text{m}$ 以上の粒径の順に粒子濃度が高い傾向を示した。また, 粒子濃度は, 僅かであるが桑名, 納屋において調査開始時期よりも減少傾向を示した。

キーワード: 浮遊粒子状物質, 多環芳香族炭化水素類, 粒径別実態調査, パーソナルカスケードインパクト(PCI)サンプラー

### はじめに

2007年度から「自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法の一部を改正する法律」(以下, 改正自動車NO<sub>x</sub>・PM法)の対策地域である三重県北勢地域内の3地点(納屋, 桑名, 桜)において, パーソナルカスケードインパクト(PCI)サンプラーを用いて粒径別(2.5 $\mu\text{m}$ 以下(微小粒子), 2.5~10 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ 以上)の多環芳香族炭化水素類(PAHs)と粒子濃度の調査を行っている。

これまでに, 高速溶媒抽出による分析法の検討および2008年8月~2010年3月までの実態調査について報告した<sup>1~4)</sup>。本報では, これまでの報告に2010年度の調査結果を追加し, 粒径別

のPAHs濃度および粒子濃度の測定結果について, 季節変化や気象条件(風向, 降雨, 気温)との関連について検討を行ったので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査地点

図1に示す改正自動車NO<sub>x</sub>・PM法の対策地域である三重県北勢地域内の納屋, 桑名, 桜の3地点でサンプリングを行った。

3地点の概要は次のとおりである。

納屋は幹線道路(国道23号線)の近傍に位置し, 自動車排ガス等の影響を受けやすい地点である(自動車排出ガス測定局: 四日市市蔵町4-17)。

桑名は住宅地区の桑名市上野浄水場内にあり, 直接には自動車排ガス等の影響は受けにくい地

1)三重県環境森林部地球温暖化対策室

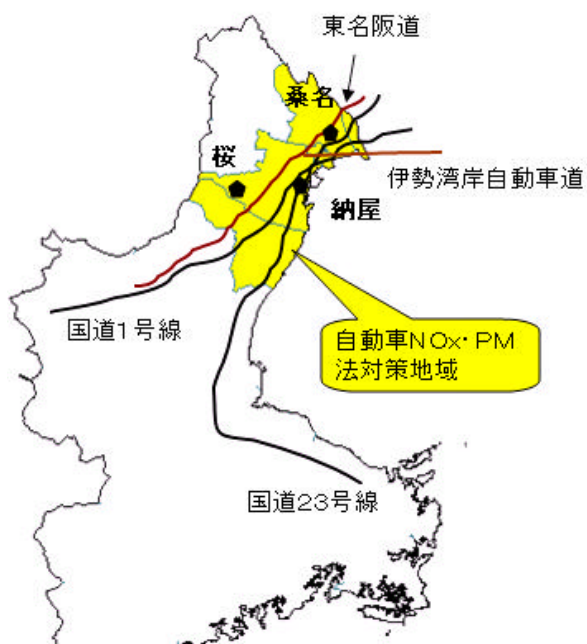


図1 調査地点

点である（一般環境大気測定局：桑名市大字上野283）。

桜は保健環境研究所敷地内で鈴鹿山麓にあり、近傍発生源の影響は受けにくい地点である（四日市市桜町3684-11）。

## 2. 調査対象物質

以下に調査対象としたPAHs14物質の名称とその略称を示す。

- 1)ベンゾ(a)アントラセン(BaA)
- 2)クリセン(Chr)
- 3)ベンゾ(e)ピレン(BeP)
- 4)ベンゾ(b)フルオランテン(BbF)
- 5)ベンゾ(a,c)アントラセン(BacA)
- 6)ベンゾ(k)フルオランテン(BkF)
- 7)ベンゾ(a)ピレン(BaP)
- 8)ジベンゾ(a,h)アントラセン(DBahA)
- 9)ベンゾ(ghi)ペリレン(BghiP)
- 10)インデノ(1,2,3-cd)ピレン(IP)
- 11)ジベンゾ(a,e)ピレン(DBaep)
- 12)ベンゾ(b)クリセン(BbC)
- 13)ピセン(Pic)
- 14)コロネン(Cor)

なお、BaA、Chrについては、気温等の条件によりフィルターに捕集されない可能性のある物質であるが、同時分析が可能のため測定を行った。

## 3. 試薬・器具・装置

### 1) 試薬

・対象物質：BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBahA、BghiP、IPはスペルコ製の混合標準原液を用いた。BePは東京化成製、BacA、CorはAldrich製、BbC、DBaep、PicはAccuStandard社製の原体からアセトニトリルを用いて標準原液を調製した。各標準原液を混合して、アセトニトリルで希釈しPAHs標準液を調製した。

- ・トルエン、ジクロロメタン、アセトン、ヘキサン：和光純薬残留農薬分析用(300)
- ・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 特級

### 2) 装置・器具

- ・高速溶媒抽出装置(ASE-200)、11mL抽出セル：ダイオネクス(株)製
- ・高速液体クロマトグラフ-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(10cm×4.6mm、粒子径3μm)
- ・PCIサンプラー：東京ダイレック製
- ・高速冷却遠心器：(株)トミー精工RS-18
- ・超音波発生装置：SHARP製UT205
- ・ロータリーエバポレーターおよびバキュームコントローラー式：ピュッヒ社製
- ・恒温槽：抽出液の濃縮に40℃で使用した。
- ・石英繊維フィルター：PALLFLEX PRODUCTS CORP(25000QAT-UP) SIZE 47×20、47mm
- ・0.2μmフィルター：ADVANTEC製DISMIC-13HPを使用した。

## 4. 採取・分析方法

### 1) 試料採取

石英繊維フィルター（以下「フィルター」と略）を装着したPCIサンプラーに大気試料を20L/minで48時間通気し、捕集を行った。

PCIサンプラーは、装着したフィルターに粒径10μm以上(PC-1)、2.5μm～10μm(PC-2)、2.5μm以下(PC-3、微小粒子)の3段階に大気中浮遊粒子を分級捕集することができる<sup>5)</sup>。

### 2) フィルター

使用したフィルターは、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。

### 3) 前処理(抽出)方法

PC-1, 納屋を除く PC-2のフィルターは, 有害大気汚染物質測定法マニュアルに従ってジクロロメタン超音波抽出法<sup>6)</sup>に付した. サンプルングを行った PC-1, PC-2 のフィルターを, 細かく裁断し, 遠心沈殿管(50mL)に入れ, ジクロロメタン 15mL を加え, 20 分間超音波処理を行い対象物質を抽出した. この抽出液を 3000rpm で 20 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 30 $\mu$ L を添加し, スピッツ管を恒温槽に入れ, 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, 0.2 $\mu$ m フィルターでろ過したものを分析溶液とした.

納屋の PC-2, PC-3のフィルターは, 既報<sup>1)</sup>に従ってトルエン高速溶媒抽出法に付した. 即ち納屋の PC-2のフィルターの半量, PC-3のフィルターの半量を, 細かく裁断後トルエン高速溶媒抽出法で抽出したトルエン溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮後, スピッツ管に移し, ジメチルスルホキシド 30 $\mu$ L を添加した. その後の操作は, ジクロロメタン超音波抽出法と同様にして分析溶液を得た.

#### 4) 分析条件

前処理を行った分析溶液は, 既報<sup>3)</sup>の条件のとおりに HPLC-FLD で分析を行った.

### 結果および考察

#### 1. 粒子濃度について

表1に, 調査期間中の納屋, 桑名, 桜の粒径別の粒子濃度範囲および平均値を示す. また, 図2-1 ~2-3 に納屋, 桑名, 桜の粒子濃度の粒径別経年変化を示す. 次に, 図3-1~3-9に桜と桑名, 納屋の全粒径濃度の相関を示す.

その結果, 各地点とも PC-3 > PC-2 > PC-1の順に粒子濃度が高い傾向にあった. 季節変化は見られなかったが, 調査開始以降桑名, 納屋に

表1 地点別, 粒径別の粒子濃度範囲

	納屋	桑名	桜
PC-1 (10 $\mu$ m以上)	1.0-13 (5.9)	0.87-13 (4.5)	0.66-12 (3.8)
PC-2 (2.5-10 $\mu$ m)	3.1-17 (8.6)	3.3-15 (7.8)	2.2-15 (6.8)
PC-3 (2.5 $\mu$ m以下)	11-40 (22)	7.8-32 (17)	5.7-33 (15)

上段: 濃度範囲, 下段: 平均 (単位:  $\mu$ g/ $m^3$ )

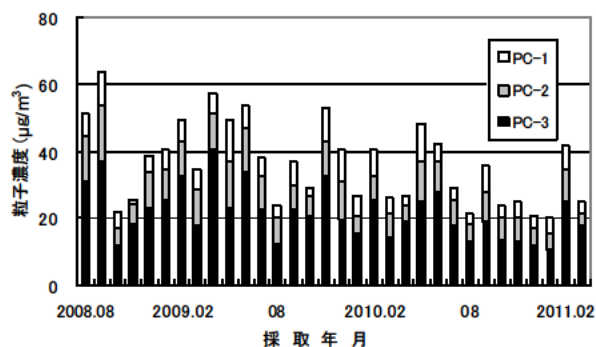


図2-1 納屋の粒径別粒子濃度の経年変化

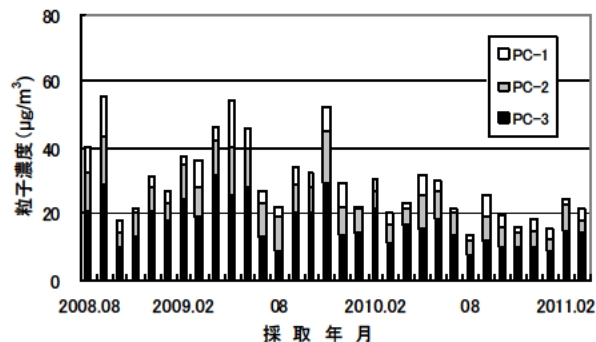


図2-2 桑名の粒径別粒子濃度の経年変化

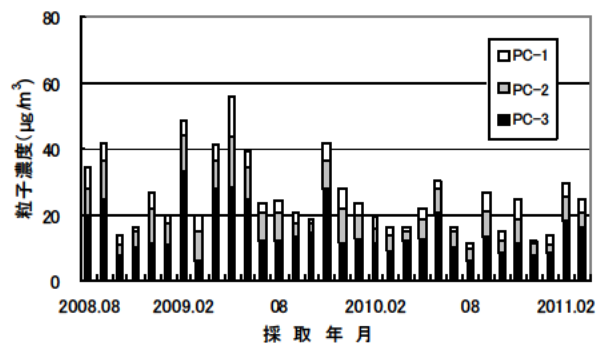


図2-3 桜の粒径別粒子濃度の経年変化

おいては, 粒子濃度が減少している傾向にあった. 次に, 同じサンプルング期間で粒子濃度の比較を行うと, 納屋>桑名>桜の順に高い傾向にあり, その要因としては自動車等の移動発生源の影響を受けていると考えられた.

次に, 図3-1 ~3-9に桜と桑名, 納屋の粒径別粒子濃度の相関を示す. その結果, PC-3 > PC-2 > PC-1の順に相関が高い傾向にあり, 大きな粒子に比べて小さな粒子が広範囲に影響を与えたと考えられた.

#### 2. PAHs濃度について

表2に, 調査期間中の納屋, 桑名, 桜の粒径別の PAHs 濃度範囲および平均値を示す. また, 図4-1 ~4-3 に, 各地点の粒径別 PAHs 濃度の経年変化を示す. 次に, 図5-1~5-3に桜, 桑名,

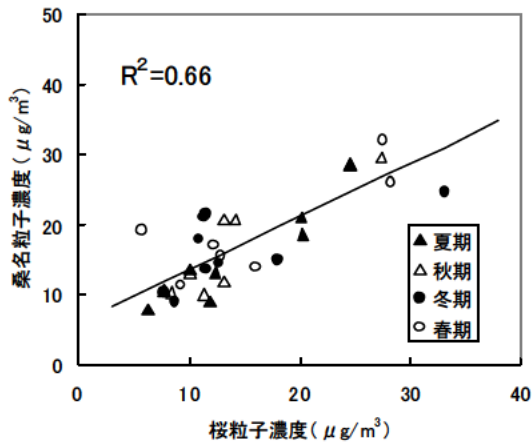


図3-1 桜と桑名のPC-3粒子濃度の相関

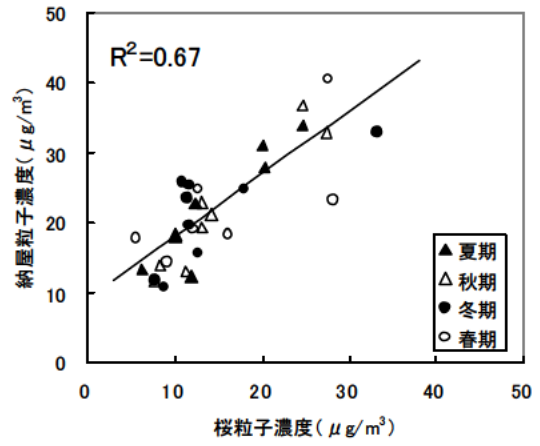


図3-4 桜と納屋のPC-3粒子濃度の相関

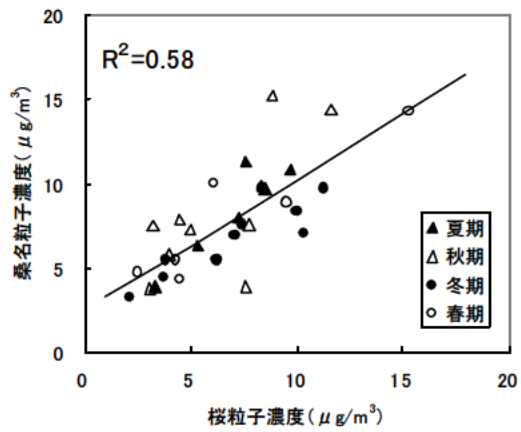


図3-2 桜と桑名のPC-2粒子濃度の相関

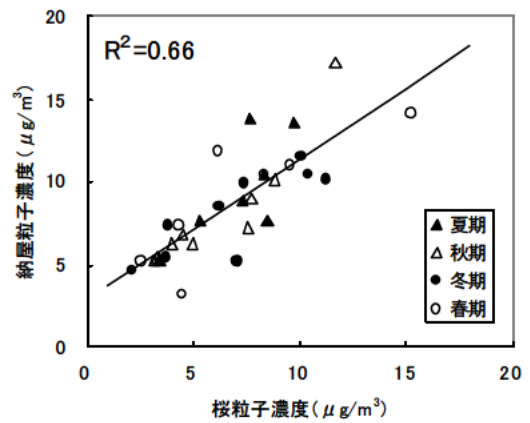


図3-5 桜と納屋のPC-2粒子濃度の相関

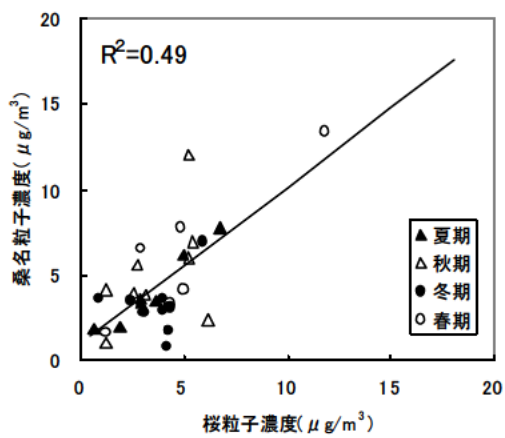


図3-3 桜と桑名のPC-1粒子濃度の相関

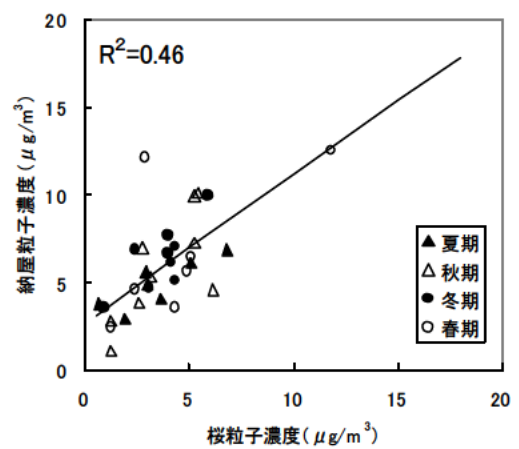


図3-6 桜と納屋のPC-1粒子濃度の相関

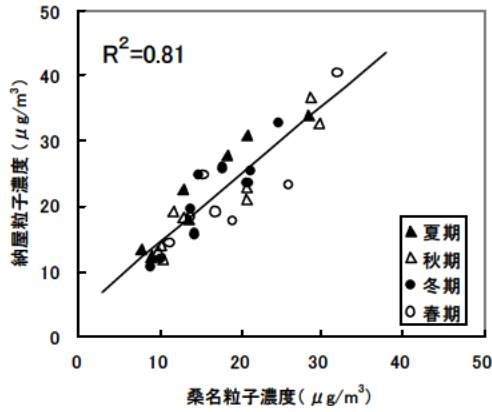


図3-7 桑名と納屋のPC-3粒子濃度の相関

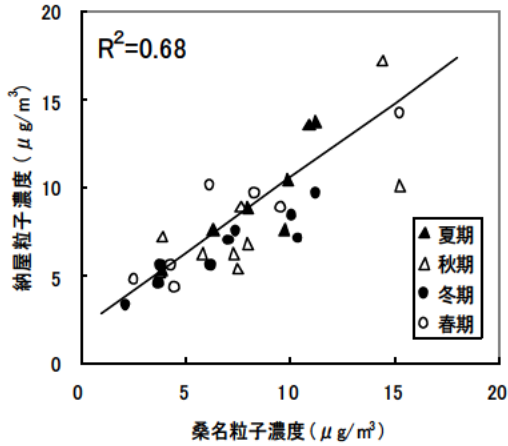


図3-8 桑名と納屋のPC-2粒子濃度の相関

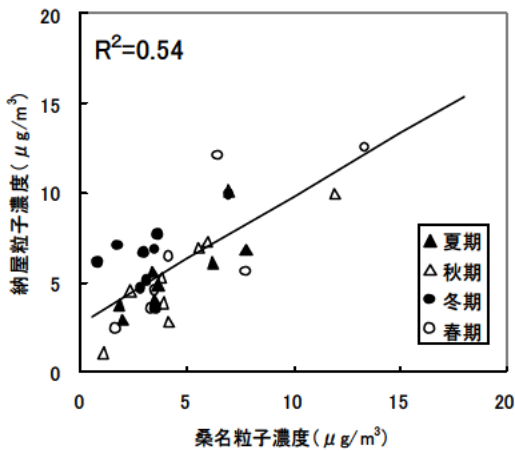


図3-9 桑名と納屋のPC-1粒子濃度の相関

表2 地点別，粒径別のPAHs濃度範囲

	納屋	桑名	桜
PC-1 (10 μm以上)	1.4-130 (35)	<1.0-45 (20)	<1.0-26 (5.3)
PC-2 (2.5-10 μm)	48-540 (210)	24-500 (150)	1.2-680 (120)
PC-3 (2.5 μm以下)	480-5200 (2300)	430-3900 (1600)	120-2900 (1100)

上段：濃度範囲，下段：平均（単位：pg/m³）

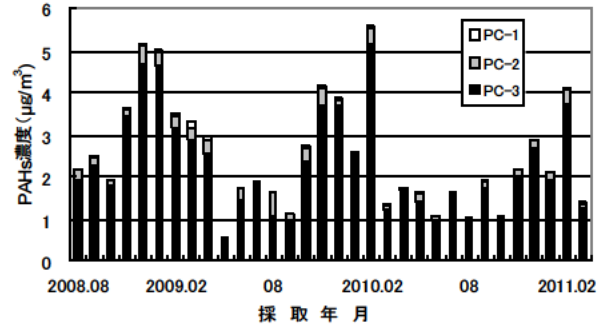


図4-1 納屋のPAHs濃度の経年変化

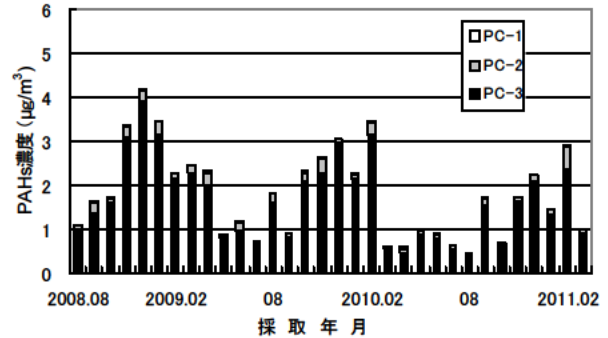


図4-2 桑名のPAHs濃度の経年変化

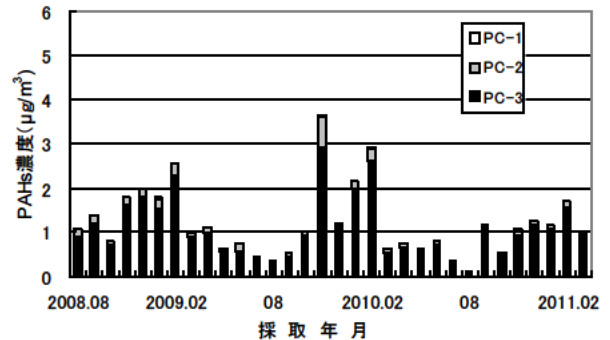


図4-3 桜のPAHs濃度の経年変化

納屋の全粒径に含まれる PAHs 濃度の相関を示す。その結果，各地点とも PC-3 > PC-2 > PC-1 の順に PAHs 濃度が高く，地点別では各粒径とも納屋>桑名>桜の順に高かった。また，各地点



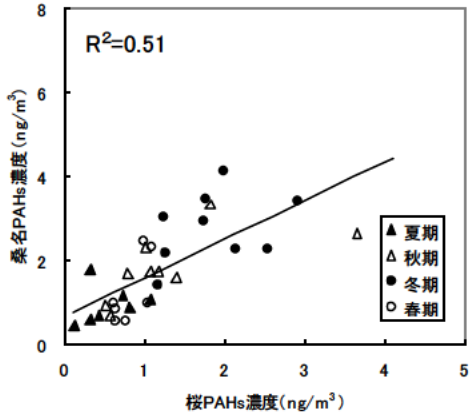


図5-1 桜と桑名のPAHs濃度の相関

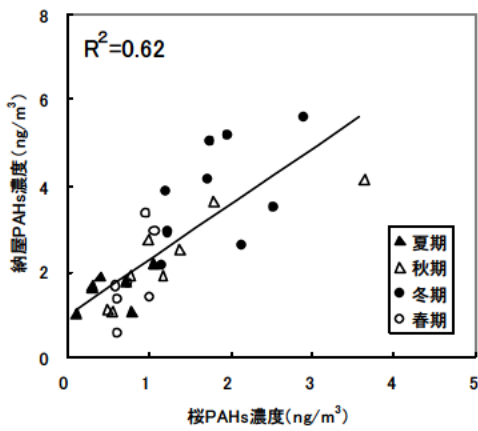


図5-2 桜と納屋のPAHs濃度の相関

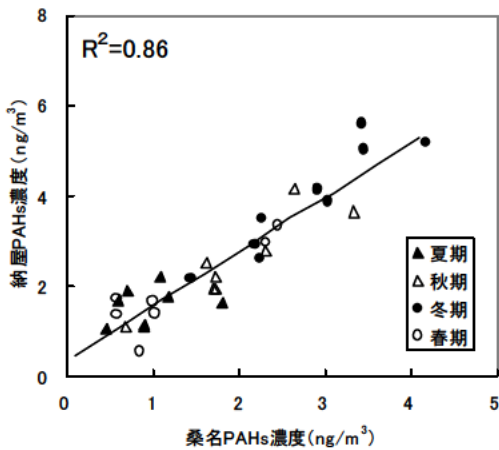


図5-3 桑名と納屋のPAHs濃度の相関

とも秋期から春期にかけて高く、春期から秋期にかけて低い季節変化が見られた。これは、秋期から春期にかけては大気が安定し地上付近の大気が拡散されにくいことや暖房等の化石燃料の燃焼が多くなることなどが考えられた。逆に

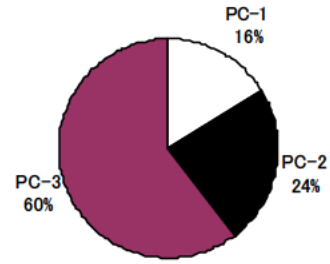


図6 納屋の粒子濃度の粒径別割合

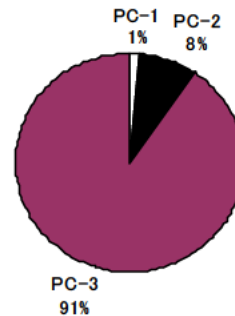


図7 納屋のPAHs濃度の粒径別割合

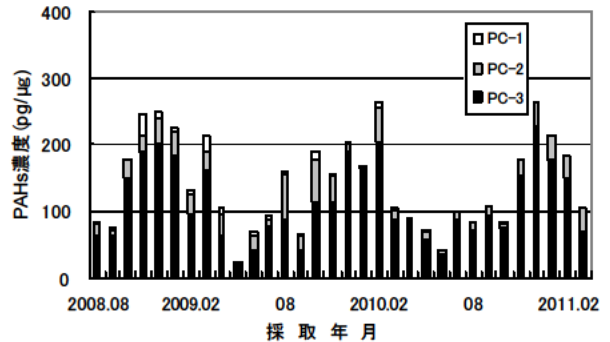


図8-1 納屋の粒子中PAHs濃度の経年変化

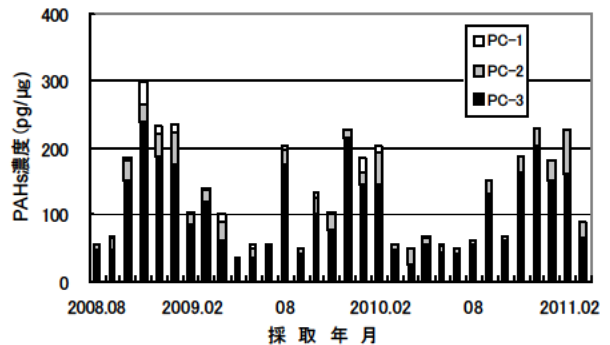


図8-2 桑名の粒子中PAHs濃度の経年変化

春期から秋期にかけて低いのは、化石燃料の燃焼が少ないこと、紫外線などによる光化学反応による分解が起こることなどが考えられた<sup>7-11)</sup>。また、各地点とも年度平均で PAHs 濃度を比べ

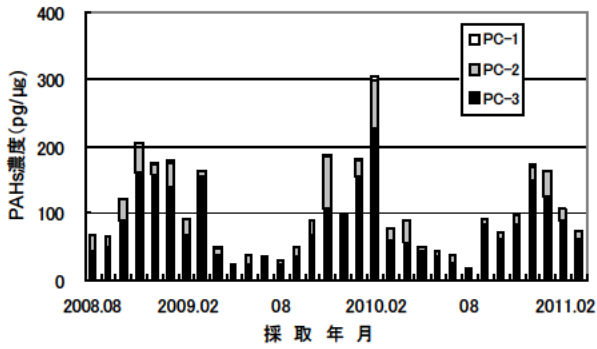


図8-3 桜の粒子中PAHs濃度の経年変化

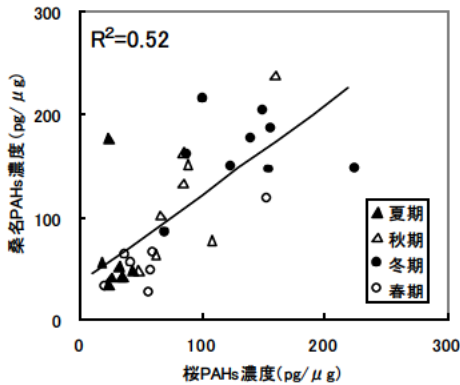


図9-1 桜と桑名のPC-3粒子中PAHs濃度の相関

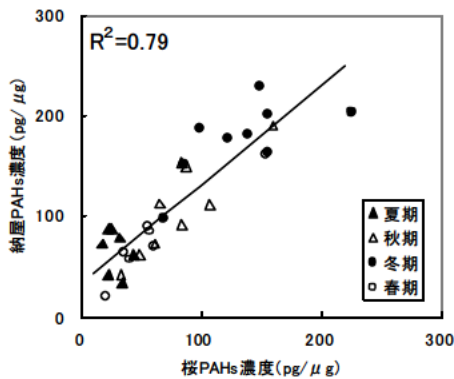


図9-2 桜と納屋のPC-3粒子中PAHs濃度の相関

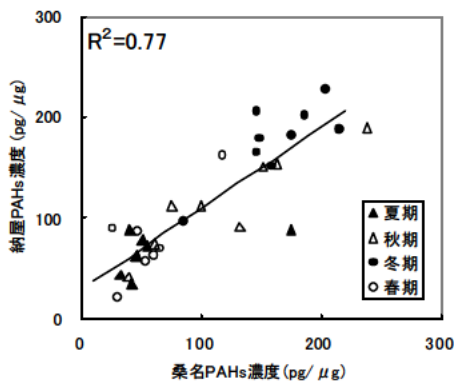


図9-3 桑名と納屋のPC-3粒子中PAHs濃度の相関

てみると減少傾向にあった。次に、図5-1～5-3に示した桜、桑名、納屋のPAHs濃度の相関については、桑名と納屋のPC-3粒子と同様にPAHs濃度についても桑名と納屋の相関が高かった。

### 3. 粒子濃度とPAHs濃度について

図6に、納屋の粒子濃度の粒径別割合を、図7に納屋のPAHs濃度の粒径別割合を示した。その結果、粒子はPC-3が約60%に対して、PAHsは90%以上がPC-3に含まれていた。図は略したが、桑名、桜も同様の傾向を示し、PAHsはPC-3の粒径の小さい粒子に大部分存在していた。

図8-1～8-3に納屋、桑名、桜の粒子中PAHs濃度の経年変化を示す。また、図9-1～9-3に桜、桑名、納屋のPC-3中PAHs濃度の相関を示す(PC-1, 2は、粒子に含まれる存在割合が低いため除いた)。PAHs濃度の経年変化は、図4-1～4-3に表した各地点の粒径別PAHs濃度と同様の傾向を示した。PAHs濃度と粒子中PAHs濃度の比較を行った。その結果、PAHs濃度に比べて粒子中PAHs濃度が納屋、桑名、桜との差も少なくなり各地点間の相関性も少し高くなった。これは、今回対象としたPAHsが粒子に付着した状態で存在しているため、三重県北勢地域内を一つの地域と見なした場合、各地点での粒子濃度に差はあるものの同じサンプリング期間で比較すれば3地点のPC-3の粒子には同程度のPAHsが吸着しているものと考えられた。

### 4. 気象条件と測定結果の検討

四日市市日永に設置されている四日市特別地域気象観測所の測定した気象データと粒子、PAHs濃度との関連について検討したところ次の知見が得られた。

#### 1) 粒子濃度と降雨について

図10に納屋の粒子濃度と降水量の経年変化を示す。粒子濃度と降水量の間には、明確な関係はなかった。降水量は、短時間で多い場合や長時間で少ない場合など降雨状況により大気環境に与える影響が異なると考えられるので降雨時間について検討を行った結果を、図11に示した。その結果、降水量による影響よりは、降雨時間が長いと粒子濃度が低下する傾向が見られたが、その減少率は高くなく雨の日でも降雨のない時の70～50%程度存在していた。

#### 2) PAHs濃度と降雨について

PAHs濃度と降雨について検討した結果、図12に示すとおり粒子濃度と同様に、降水量より

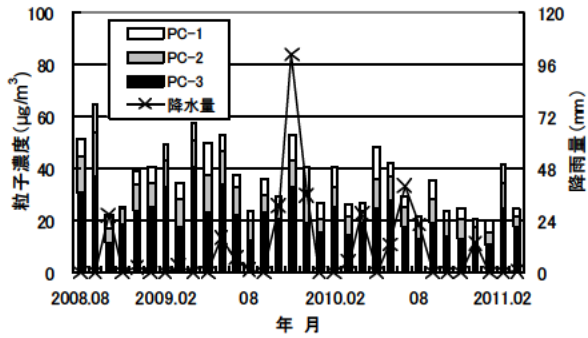


図10 納屋の粒子濃度と降水量の経年変化

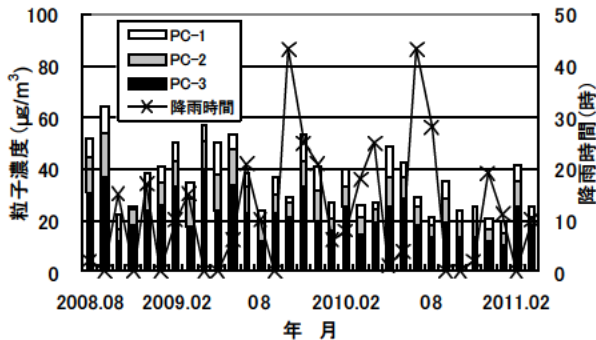


図11 納屋の粒子濃度と降雨時間の経年変化

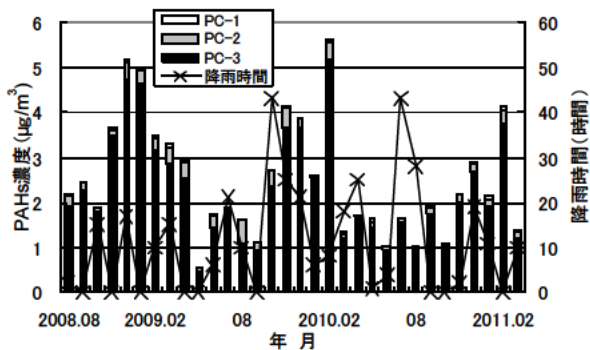


図12 納屋のPAHs濃度と降雨時間の経年変化

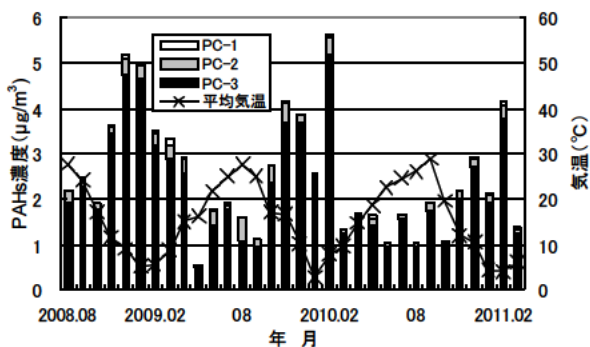


図13 納屋のPAHs濃度と平均気温の経年変化

も降雨時間が長いと PAHs 濃度が低下する傾向が見られた。

3) PAHs 濃度と平均気温（以下気温と略）について

PAHs 濃度については、各地点とも秋期から

春期にかけて高く、春期から秋期にかけて低いと季節変化があることは前述した。そのため、PAHs 濃度とサンプリング期間の気温の関係を検討した。その結果、図13に示すとおり、気温が高い時期には PAHs 濃度が低く、気温が低い時期には PAHs 濃度が高い傾向にあった。このことは、気温の低い時期においては暖房等の化石燃料の燃焼が多くなり PAHs 濃度が上昇し、逆に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による分解により PAHs 濃度が減少すると考えられた。

4) PAHs 濃度と風向について

図4-1に示した、納屋の PAHs 濃度の経年変化の中で2009年5月の PAHs 濃度が前後の月に比べて極端に低く、2009年9月、2010年1月についても前後の月に比べて PAHs 濃度が低い傾向にあった。上述した2)の降雨、3)の気温の検討からは、PAHs 濃度が低い要因となる傾向は見当たらなかった。そのため2009年度各月のサンプリング期間中の風向について調べ、図15の風配図に示した。2009年5月の風配図は、前後の月に比べて北西の風の割合が高い傾向にあった。納屋は幹線道路の近傍に位置しているが、西よりの風が吹くと幹線道路からの寄与が少なくなり、そのため PAHs が低下したと考えられた。同様に、2009年9月、2010年1月についても前後の月に比べて西よりの風が多く、PAHs が低下したと考えられた。

### まとめ

浮遊粒子状物質に含まれる PAHs について、北勢地域の 3 地点において 2008 年 8 月から 2011 年 3 月にかけて粒径別実態調査を行った結果、次の知見が得られた。

1. 粒子濃度については、納屋、桑名、桜とも PC-3 > PC-2 > PC-1 の順に高い傾向を示し、調査開始以降桑名、納屋においては、粒子濃度が減少している傾向にあった。
2. PAHs の粒径別濃度は、PC-3 > PC-2 > PC-1 の順に高く、地点別では、各粒径とも納屋 > 桑名 > 桜の順に高かった。
3. 各調査地点とも PAHs の大部分は、PC-3 の粒径の小さい粒子にほとんど吸着していた。
4. PAHs の濃度は、各地点とも秋期から春期にかけて高く、春期から秋期にかけて低い季節変化が見られた。



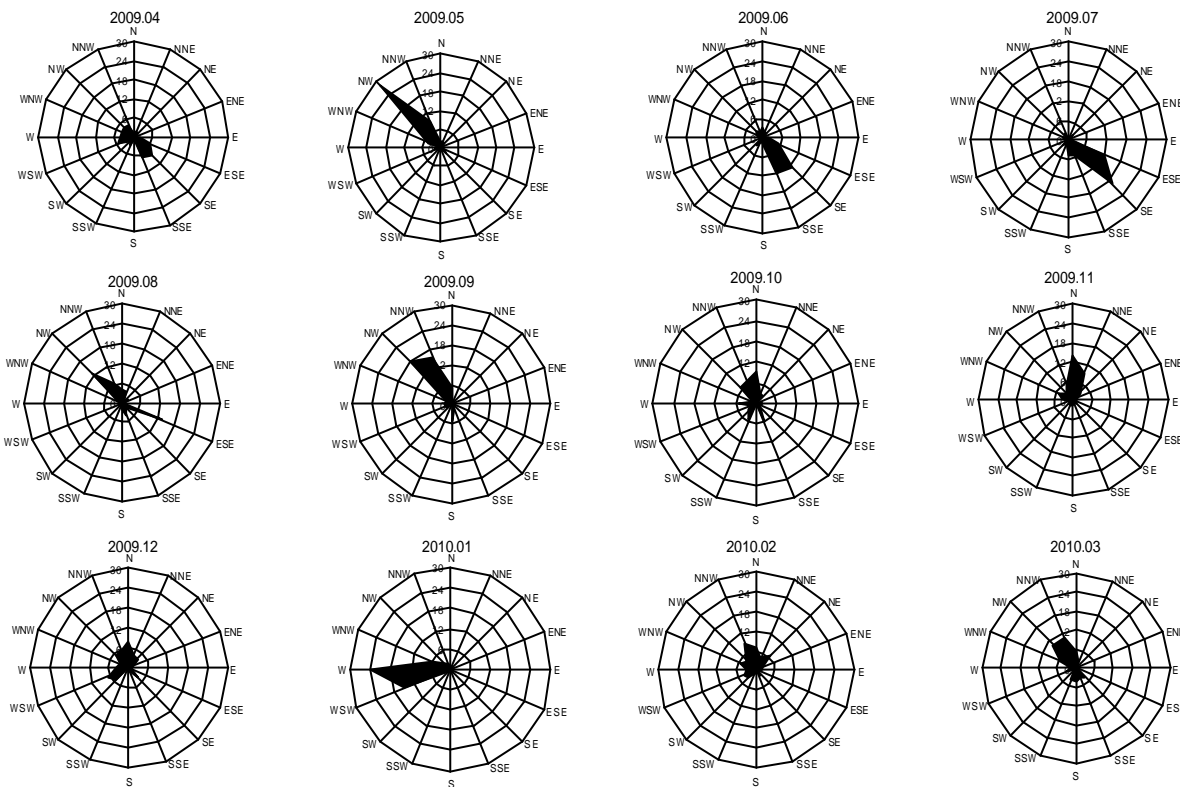


図15 2009年度の風配図

5. 各地点での粒子濃度に差はあるものの、同じサンプリング日では3地点の粒子には同程度のPAHsが吸着しているものと考えられた。
6. 納屋のPAHs濃度は、風向の影響を受け西方向の風の頻度が高い時は低い傾向にあった。

### 文献

- 1) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(3) - フィルタからの抽出について -, 三重保環研年報, 第12号, 63-71(2010)。
- 2) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(2) - フィルタからの抽出について -, 三重保環研年報, 第11号, 74-82(2009)。
- 3) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(1) - フィルタからの抽出について -, 三重保環研年報, 第10号, 62-68(2008)。
- 4) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進, 大熊和行: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について, 第20回環境化学討論会講演要旨集, 94-95(2010)。
- 5) 生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究検討委員会: 生活環境中の汚染物質測定マニュアル(2002)。
- 6) 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)。
- 7) 関本順之, 吉村博文: 大気環境中における多環芳香族炭化水素の挙動, 佐賀県環境センター所報, 第18号, 21-26(2006)。
- 8) 高橋ゆかり, 雨谷敬史, 松下秀鶴: 室内粉塵中の発癌関連多環芳香族炭化水素の多成分同時高感度自動分析法, 環境化学, 7, (4), 821- 829(1997)。
- 9) 天野冴子, 星 純也, 佐々木裕子: 都内環境大気における多環芳香族炭化水素類について, 東京都環境科学研究所年報, 94-98(2004)。
- 10) 久保 隆, 小野敏路, 浦野紘平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, 37巻, 131-140(2002)。
- 11) 松本文雄, 阿部隆司, 斉藤 貢, 大塚尚寛: 岩手県における大気中多環芳香族炭化水素類の挙動について, 第19回環境化学討論会講演要旨集, 708-709(2009)。