

## 大気中微小粒子(PM2.5)に含まれる多環芳香族炭化水素類濃度に関する研究

## Study on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds Present in

## Particulate Matters in the Atmosphere

野崎 一伸  
Kazunobu NOZAKI串田 光祥  
Mitsuyoshi KUSHIDA本木 伸吾  
Shingo MOTOKI鈴木 佳代子  
Kayoko SUZUKI

## 要旨

大気中に存在する浮遊粒子状物質のうち粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子は肺沈着率が高いなどの理由より人体への有害性が高いと言われている。それら粒子中に含まれる発ガン性や変異原性の疑いがあるとされる多環芳香族炭化水素(以下 PAHs)濃度を調査した結果、自動車からの影響が大きい幹線道路近傍では PAHs の 7~8 割が、特定発生源の確認できない一般環境地域では冬季には約 5 割が PM2.5 粒子中に存在することが確認できた。このように地点ごとにその組成比が異なることから、汚染源の推定ができる可能性があると考えられる。

キーワード：PM2.5 PAHs

## I はじめに

大気中に存在する浮遊粒子状物質は、粒径が $10\mu\text{m}$ より大きい粒子は主に自然由来の粒子、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質(以下 SPM)は主に人口由来の粒子と知られている。近年、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質(以下 PM2.5)は、肺沈着率が高いなどの理由より、人体への有害性が高いといわれており、米国では1997年に新たに環境基準が追加導入されている。日本においても環境省によってモニタリングマニュアルが設定され、データ収集が盛んに行われるようになってきたところである。<sup>1)2)</sup>しかし、これらのデータについてはまだ十分に収集、解析が行われておらず、環境基準設定までにはいたっていないのが現状である。

これらの粒子状物質の中には、発ガン性や変異原性の疑いがあるとされる多環芳香族炭化水素(以下 PAHs)などの有害物質が含まれており、PAHs の粒径別濃度分布を把握することは、環境リスクを把握するうえで重要である。現在、PAHs の 1 つであるベンゾ(a)ピレン(以下 BaP)は大気汚染防止法の中で優先取り組み物質の一つとして定められており、継続的にモニタリングが行われているところであるが、その大気中濃度は全国的に見てほぼ横ばい状態である。香川県内においても平成10年度より定期的に BaP 濃度の調査を行っており、その濃度は全国平均値を上回る濃度で推移している状況であるが、その原因については把握できていない。

一般には、PM2.5粒子のような微小粒子は人為発生源、粗大粒子は自然発生源によるものであると考

えられている。そこで、県内の大気中粒子状物質に含まれる PAHs の汚染源推定の手がかりを得るため、また、PM2.5規制導入後の監視地点の基礎資料を得るため、県内代表的な土地利用形態の地域において、粒径別に PAHs の濃度調査を行い、大気中で検出される PAHs が微小粒子中にどの程度存在しているかを把握することとした。

なお、本研究は3年計画で行っており、そのうちの2年分の結果により、若干の知見が得られたので報告する。

## II 方法

## 1 調査地点

移動発生源からの影響が大きいと考えられる地点として幹線道路近傍を1地点、特定の固定発生源からの影響が大きいと考えられる地点として工業専用地域近隣を1地点、そして、発生源を特定できない一般環境地域を1地点の計3地点を調査対象地点とした。

## 2 調査期間

季節ごとの PAHs 濃度の変動を把握するため、調査期間は各調査地点においてそれぞれ1年間とした。また、試料採取機器が1セットしか所有していないことから、1年毎に調査地点を変更することとした。実際には、平成17年度は幹線道路近傍、平成18年度は一般環境地域(香川県内で有害大気汚染物質モニタリングにおいて継続的にモニタリングしている地点のうちの1地点を選出した。)で調査を行い、平成19年度は工業専用地域近傍で調査を行うこととし

ている。なお、今回は、平成17年度及び平成18年度の結果をとりまとめた。

### 3 試料採取

PM<sub>2.5</sub>サンプラー、SPM用分粒器を装着したローボリュームエアースンプラー及び分粒器無しのローボリュームエアースンプラーの計3台を平行運転することにより、粒径の異なる浮遊粒子状物質を捕集した。

試料採取は1サンプルにつき24時間採取を基本として、季節ごとに2週間(平日8日間：計8サンプル)行った。

### 4 対象物質

調査対象とした物質は環境省が定める「有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質」に含まれるPAHsのうち、次に示す9物質を対象とした。

ベンゾ(a)アントラセン[B(a)A]、ベンゾ(j)フルオランテン+ベンゾ(b)フルオランテン+ベンゾ(k)フルオランテン[BF]、ベンゾ(e)ピレン[B(e)P]、ベンゾ(a)ピレン[B(a)P]、インデノ(1,2,3-cd)ピレン[I(1,2,3-cd)P]、ジベンゾ(a,h)アントラセン[DB(a,h)A]、ベンゾ(ghi)ピレン[B(ghi)P]。

なお、ベンゾ(j)フルオランテン、ベンゾ(b)フルオランテン及びベンゾ(k)フルオランテンはクロマト上で完全に分離することができなかつたため、1物質として扱った。

### 5 分析方法

PAHsの分析方法については多数報告例<sup>1)2)</sup>があり、それらと有害大気汚染物質測定法マニュアル<sup>3)</sup>を参考にGC/MSを用いて分析を行った。

#### a 試料の調整

1日に試料採取した3種類のろ紙を全量あるいは必要に応じて分取し、ジクロロメタンで抽出、シリカゲルカラムによるクリーンアップにより分析溶液を得た。

#### b GC/MS測定条件

GC/MSは(株)島津製作所製QP5050を使用した。分離カラムはAgilent製DB-5MS(0.25mm×30m；膜厚0.25µm)を使用した。昇温条件は以下の通りである。

気化室温度：280℃

カラム温度：60℃(1min)→30℃/min→250℃→3℃/min→300℃(10min)

## III 結果と考察

### 1 PAHs濃度

調査地点別、季節別の平均PAHs濃度を図1及び図2に示す。

#### a PM<sub>2.5</sub>粒子中のPAHs

幹線道路近傍ではすべての物質において、夏季に低濃度で秋季、冬季に高濃度になる傾向があった。また、四季を通して、BF、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高く、夏季を除くと平均で1.0ng/m<sup>3</sup>前後であった。反対にDB(a,h)Aは0.1ng/m<sup>3</sup>前後と低い値を示した。

一方、一般環境地域では春季と秋季に低濃度で夏季と冬季に高濃度となった。また、物質別に見ると四季を通してB(e)P、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高く、B(e)Pでは夏季、冬季には平均1.0ng/m<sup>3</sup>と一番高い値を示した。また、DB(a,h)Aは幹線道路近傍と同様に0.1ng/m<sup>3</sup>前後と低い値を示した。

#### b SPM粒子中のPAHs

幹線道路近傍ではPM<sub>2.5</sub>粒子と同様にすべての物質において、夏季に低濃度で秋季、冬季に高濃度になる傾向があった。また、物質別に見ても同様にBF、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高く、DB(a,h)Aが低い傾向にあった。

一般環境地域では、PM<sub>2.5</sub>粒子と異なり、冬季に高濃度となる傾向であった。物質別に見ると四季を通してB(e)P、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高い傾向を、DB(a,h)Aが低い傾向を示している。

#### c 全粒子中(以下Total粒子)のPAHs

幹線道路近傍でもPM<sub>2.5</sub>粒子と同様に全ての物質で、夏季に低濃度で秋季、冬季に高濃度になる傾向があった。また、物質別に見ても同様にBF、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高く、DB(a,h)Aが低い傾向にあった。

一般環境地域では、SPM粒子と同様に、冬季に高濃度となる傾向があった。物質別に見ると四季を通してB(e)P、I(1,2,3-cd)P、B(ghi)Pの3物質の濃度が高い傾向を、DB(a,h)Aが低い傾向を示している。

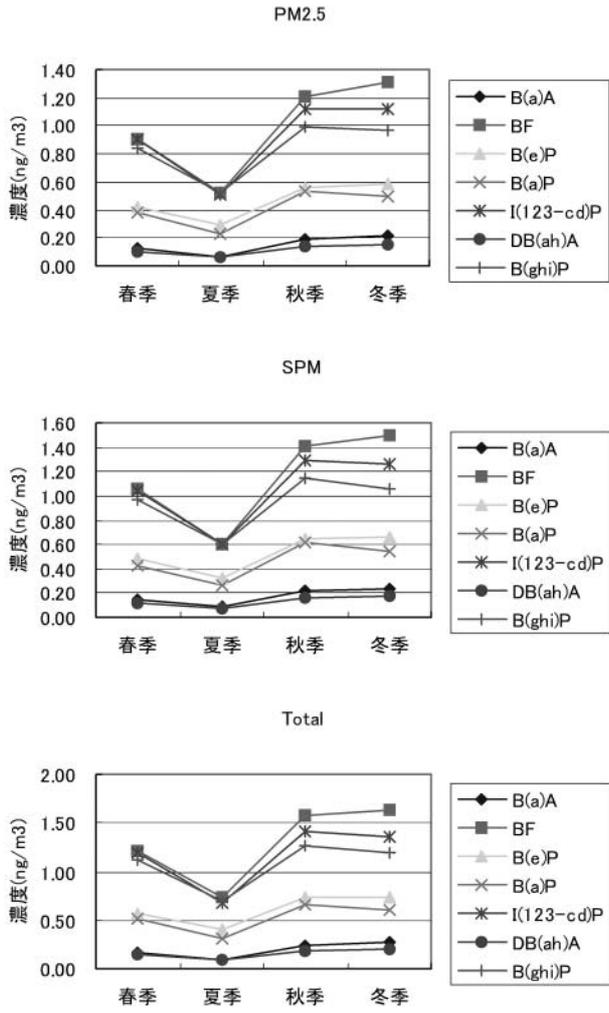


図1 幹線道路近傍におけるPAHs濃度の季節別平均濃度推移

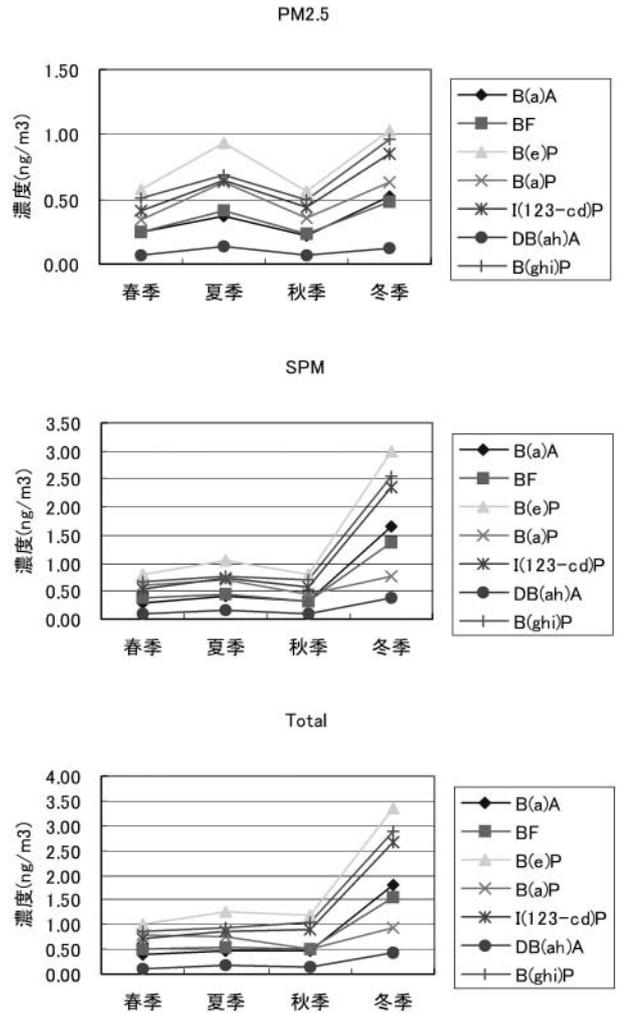


図2 一般環境地域におけるPAHs濃度の季節別平均濃度推移

## 2 PAHsの組成

各季節のPAHs 9物質の合計濃度に対する各物質の組成比を図3, 図4に示す。

幹線道路近傍ではPAHs組成比は粒子径よらず、ほぼ一定であるが、秋季と冬季に若干B(ghi)Pが減少しBFが増加する傾向にある。これに対し、一般環境地域では四季を通してPM2.5粒子中のPAHs

組成比はほぼ一定であるが、SPM粒子とTotal粒子は秋季と冬季にB(a)Pの比率が大幅に減少している。この原因としては、一般環境地域の秋季、冬季では2.5 $\mu$ mより大きい粒子中に存在するB(a)Pの発生が少ない排出源からの影響を受けているのではないかと考えられる。

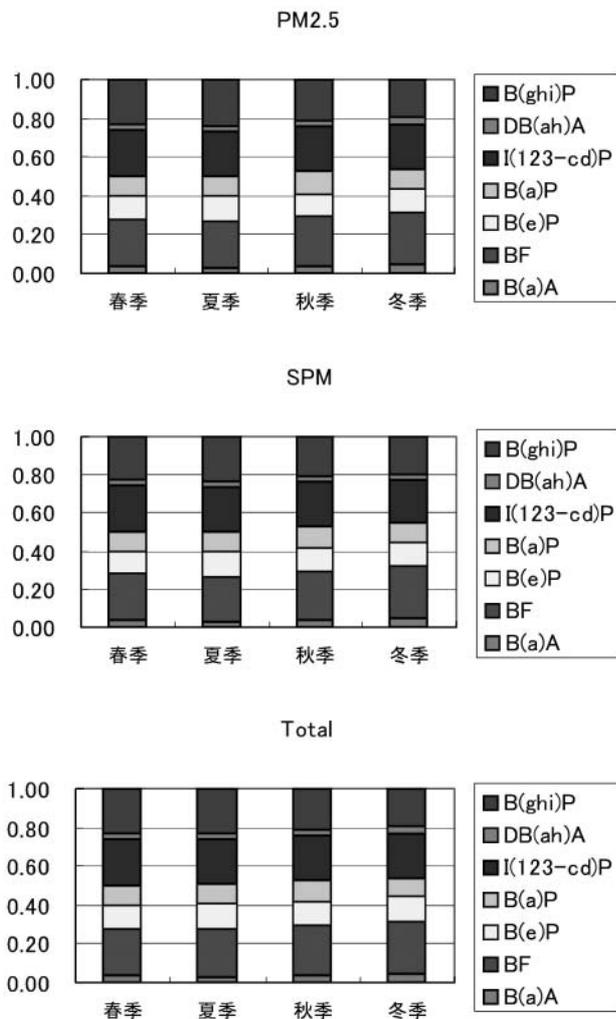


図3 幹線道路近傍におけるPAHs濃度の季節別平均組成

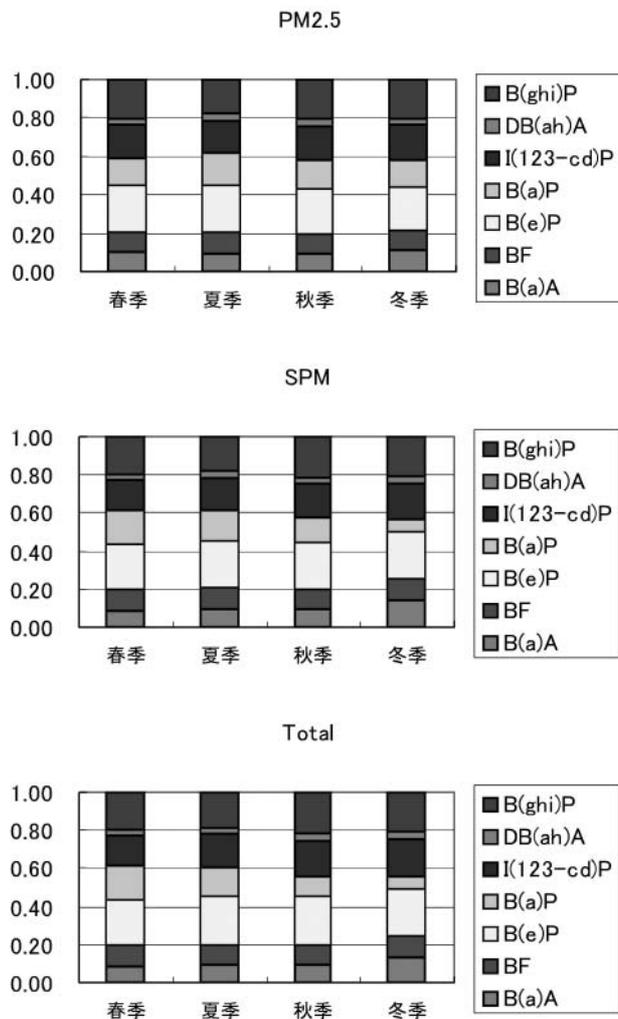


図4 一般環境地域におけるPAHs濃度の季節別平均組成

### 3 PAHsの粒径別濃度の比較

PM2.5サンプラー、SPM用分粒器を装着及び分粒器無しのローボリュームエアサンプラーで採取した粒子状物質をそれぞれPM2.5粒子、SPM粒子、Total粒子と表現し、Total粒子中PAHs濃度に対するPM2.5粒子中PAHs濃度の比(以下PM2.5/Total)及びTotal粒子中PAHs濃度に対するSPM粒子中PAHs濃度の比(以下SPM/Total)、及びSPM粒子中PAHs濃度に対するPM2.5粒子中PAHs濃度の比(以下PM2.5/SPM)を図5、図6に示す。

図5より、幹線道路近傍では季節、物質による大きな変動はなく、PM2.5/Totalは0.71~0.82、SPM/Totalは0.83~0.92、PM2.5/SPMは0.81~0.91であった。これは、自動車という特定の汚染源からの影響を強く受けているため、粒子状物質の組成が一定になっているのだろうと考えられる。

それに対し、一般環境地域においては図6より、季節及び物質によって大きく異なっていることがわかる。個別にみると、PM2.5/TotalとPM2.5/SPMでは夏季にPM2.5の比率がそれぞれ0.71~0.82、0.86~0.93と高くなり、冬季には0.46~0.69、0.56~0.83と低くなる傾向が見られる。特に冬季はB(a)Pを除けば夏季の半分ほどまでにPM2.5の比率が低くなっている。それに対して、SPM/Totalでは季節によらず0.77~0.91とほぼ一定であることから、一般環境地域のPAHs汚染は、冬季では2.5μm以下の粒子のみならず、2.5μm以上の粒子による影響も大きいと考えられる。言い換えると、2.5μm以上の粒子にPAHsのほぼ半数が含まれ、また、2.5μm以上10μm以下の粒子中には約4割のPAHsが存在していると考えられる。

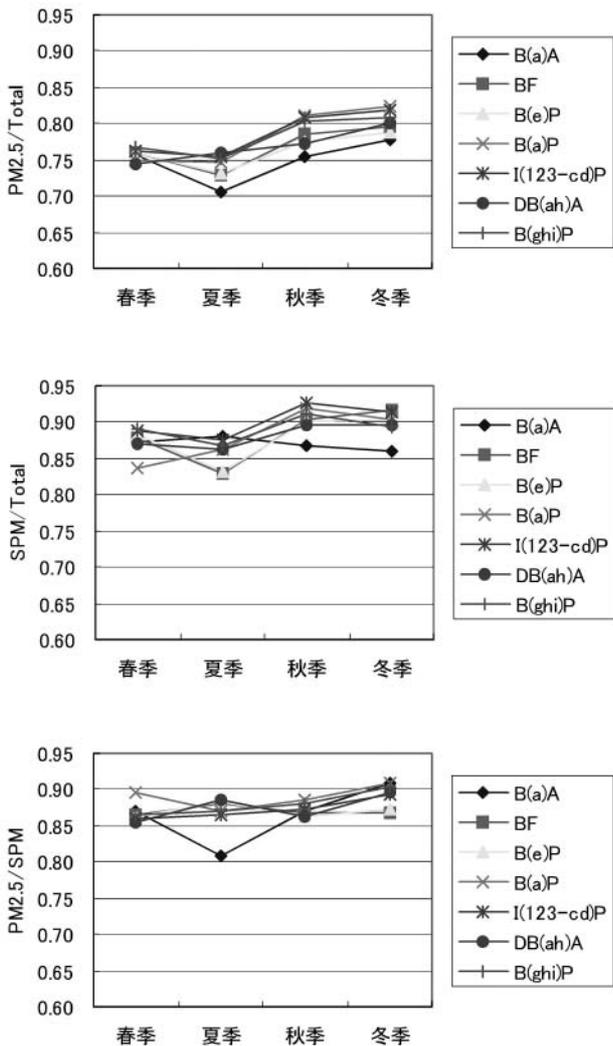


図5 幹線道路近傍における粒径別PAHs濃度比

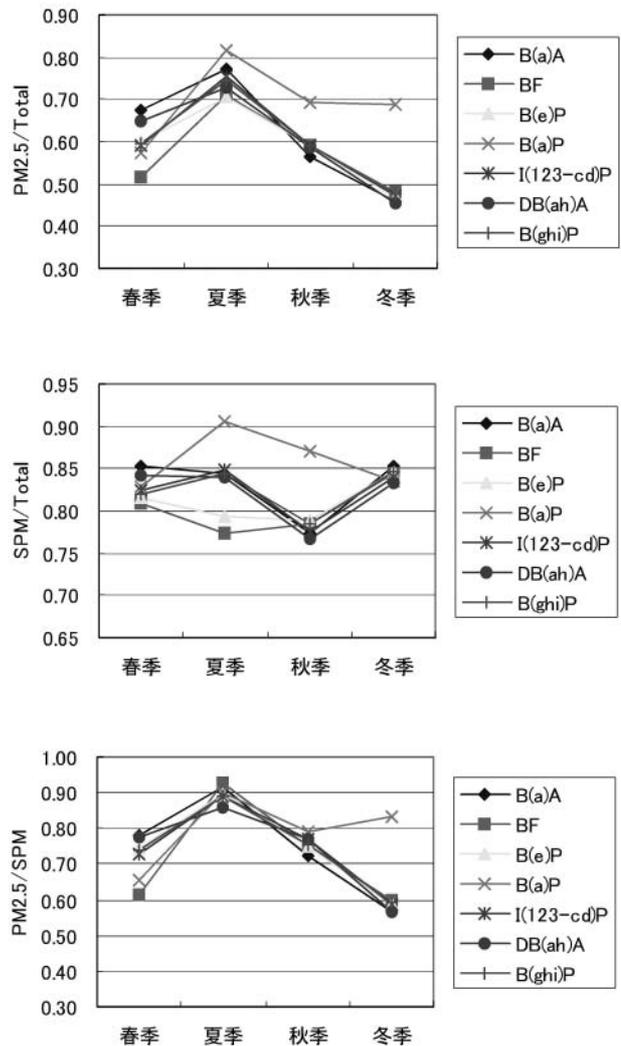


図6 一般環境地域における粒径別PAHs濃度比

このような現象は、一般環境地域は幹線道路近傍のように特定の発生源がなく、季節により主要となる汚染源が異なっているのではないかと考えられる。

4 粒径別 PAHs 濃度の相関

PM2.5粒子中の PAHs 濃度に対する SPM 粒子、Total 粒子中の PAHs 濃度の相関を表1～4に示す。

幹線道路近傍では一年を通して物質を問わず、PM2.5粒子は SPM 粒子及び Total 粒子の両方に対して危険率1%で有意な相関関係が得られている。それに対し、一般環境地域では、冬季以外ではほぼ危険率1%で有意な相関関係にあるが、冬季では B(a)P のみ危険率5%で有意な相関関係が得られているが、その他では有意な相関関係が得られない。

このことから、一般環境地域では季節により汚染源が異なっていることが推測できる。

IV まとめ

大気中粒子状物質のうち、微小粒子側と粗大粒子側のどちらに発がん性の疑いのある PAHs が存在しているかを把握するため、粒子径が2.5μm以下のPM2.5粒子、10μm以下のSPM粒子及びすべての粒子状物質であるTotal粒子の3種類についてPAHs濃度調査を行ったところ、次のような結果が得られた。

幹線道路近傍では、粒子径及びPAHsの種類に関係なく、常にPAHsの濃度組成はほぼ一定であり、濃度は夏季に低濃度となり、秋季、冬季に高濃度となる傾向にあった。一方、一般環境地域では、PM2.5粒子とそれ以外の物質ではPAHsの濃度組成に違いが見られた。濃度はPM2.5粒子では夏季、冬季に濃度が高くなる傾向にあったが、その他の粒子

表1 幹線道路近傍における各物質のPM2.5濃度に対するSPM濃度相関

	BaA	BF	BeP	BaP	ID123-cdP	DBahA	BghiP
春季	0.993**	0.989**	0.990**	0.984**	0.980**	0.975**	0.973**
夏季	0.952**	0.896**	0.870**	0.935**	0.932**	0.969**	0.905**
秋季	0.972**	0.973**	0.976**	0.982**	0.985**	0.988**	0.984**
冬季	0.994**	0.998**	0.998**	0.996**	0.997**	0.995**	0.989**

表2 幹線道路近傍における各物質のPM2.5濃度に対するTotal濃度相関

	BaA	BF	BeP	BaP	ID123-cdP	DBahA	BghiP
春季	0.976**	0.979**	0.972**	0.980**	0.979**	0.943**	0.971**
夏季	0.975**	0.911**	0.882**	0.933**	0.939**	0.951**	0.930**
秋季	0.951**	0.965**	0.968**	0.960**	0.968**	0.960**	0.957**
冬季	0.986**	0.992**	0.990**	0.991**	0.994**	0.988**	0.984**

表3 一般環境地域における各物質のPM2.5濃度に対するSPM濃度相関

	BaA	BF	BeP	BaP	ID123-cdP	DBahA	BghiP
春季	0.970**	0.867*	0.806	0.956**	0.932**	0.907*	0.954**
夏季	0.990**	0.998**	0.994**	0.997**	0.994**	0.997**	0.994**
秋季	0.964**	0.942**	0.966**	0.996**	0.979**	0.980**	0.998**
冬季	0.850	0.783	0.779	0.915*	0.783	0.842	0.759

表4 一般環境地域における各物質のPM2.5濃度に対するTotal濃度相関

	BaA	BF	BeP	BaP	ID123-cdP	DBahA	BghiP
春季	0.967**	0.799	0.883*	0.934**	0.939**	0.940**	0.957**
夏季	0.995**	0.997**	0.994**	0.997**	0.994**	0.995**	0.990**
秋季	0.936**	0.931**	0.960**	0.952**	0.964**	0.929**	0.981**
冬季	0.839	0.776	0.762	0.935*	0.735	0.868	0.705

\* : 危険率5%で有意

\*\* : 危険率1%で有意

では冬季に著しく高濃度となった。その組成についても、PM2.5粒子では季節によらずほぼ一定であるが、その他の粒子については、B(a)Pの成分割合が冬季に低下する傾向にあった。

各PAHs濃度のPM2.5/Total, SPM/Total, PM2.5/SPMは、幹線道路近傍では季節に無関係でほぼ一定であり、SPM中のPAHsの8～9割はPM2.5に含まれており、Total中のPAHsの7～8割がPM2.5に含まれていた。一方、一般環境地域では、PAHs濃度の占める比率は夏季にPM2.5の比率が高くなり、冬季にB(a)P除く物質でPM2.5比率が低くなる傾向にあった。

PM2.5粒子中のPAHs濃度に対するSPM粒子、Total粒子中のPAHs濃度の相関では、幹線道路近傍では一年を通して有意な相関関係が確認できたが、一般環境地域では、冬季以外では有意な相関関係が確認できたが、冬季ではB(a)P以外では有意な相関関係が得られなかった。

以上のことから、特定の発生源からの影響を強く受けている地点では、季節とは関係なくPM2.5粒子に含まれるPAHsの比率は常に一定であることが確認できた。しかし、特定の発生源の確認できない地点では、季節によってはPAHsの半数近くが2.5 μm以上の粒子中に含まれており、その組成も異なることから、その組成比から汚染源の推定ができる可能性があると考えられる。

## 文献

- 1) 小田淳子, 西川雅高, 黄業茹, 全浩: 中国3都市における大気中の多環芳香族炭化水素類の汚染特性, 環境化学, 13(3), 653 - 671. (2003)
- 2) 杉山英俊, 齋藤剛: 環境大気中における多環芳香族炭化水素の粒径別濃度分布と季節変動, 神奈川県環境科学センター研究報告, 27, 70 - 76. (2003)
- 3) 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(平成11年3月)