

調査報告

富山県における総浮遊粉じんに含まれる PAHsの粒径分布特性

奥川 光治*・黒田 吉宏**・鎌谷 綾乃***・川上 智規*

要 旨

アンダーセンサンプラーを用いて粒径で分級して採取した総浮遊粉じんに含まれるPAHsの粒径分布特性を明らかにした。調査地点は富山県中央部の都市近郊であり、通年の季節変化を解明し、次の知見が得られた：(1)総PAHs濃度は冬期に高く、夏期に低下した。(2)総PAHs濃度は1年を通して $3.3\mu\text{m}$ 以下の微小粒子で高かった。最も濃度の高い粒径区分は11月では $0.43\sim 0.65\mu\text{m}$ 、12～3月は $0.65\sim 1.1\mu\text{m}$ 、4～10月は $0.43\mu\text{m}$ 以下であった。(3)組成について見ると、冬期はBenzo[e]pyrene, Benzo[e]acephenanthryleneと低分子量PAHsが多く、どの粒径区分も類似の組成であった。

キーワード：PAHs, 粒径分布, アンダーセンサンプラー, 組成

1. 緒 言

有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性があるため、有害な有機微量汚染物質による人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。多環芳香族炭化水素(PAHs)は、おもに石油、石炭など化石燃料や木材、廃棄物の燃焼等に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水、土壌などから検出される物質である。しかも、その一部や誘導体には発ガン性や変異原性¹⁾、内分泌攪乱性²⁾があることが指摘されたり、疑われたりしているものがあり、環境中での動態を評価することが重要な課題となっている。

奥川³⁻⁵⁾は、ここ数年北陸・東海において大気降下物中のPAHsに焦点をあて、その含有特性と降下量について解明し、長距離輸送の可能性を示唆した。そこで、長距離輸送を考察するためにはPAHsの環境動態について、さらに基礎データを得ることが必要と考え、本研究では、粒径で分級して採取した総浮遊粉じん(TSP)に含まれる3環から7環のPAHsの粒径

分布特性を明らかにすることを目的とした。

浮遊粉じん中のPAHsの粒径分布を解明した既往の研究としては、Van Vaeck and Van Cauwenbergh⁶⁾をはじめ多くの研究⁷⁻¹³⁾があるが、限られた時期にサンプリングした研究がほとんどである。季節変化に注目したものはVan Vaeck et al.⁷⁾、Rehwagen et al.¹¹⁾、Tamamura et al.¹³⁾の研究などあまり多くない。しかも、これらの研究でも、冬期・夏期のみのサンプリングであり、年間を通したサンプリングをしていなかったり、粒径区分が微小粒子と粗大粒子の2区分のみであったりと、詳細な研究は実施されていない。本研究は、アンダーセンサンプラーを用いて粒径を9区分に分級するとともに、原則として毎月サンプリングを行い、通年の季節変化を解明するものである。

2. 方 法

2.1 調査概要

調査地点は富山県中央部の都市近郊にある富山県立大学である。4階建ての環境工学科棟屋上にアンダーセンサンプラー(柴田科学AN-200)を設置し、TSP

*富山県立大学工学部環境工学科 Koji OKUGAWA, Tomonori KAWAKAMI

**松本建設㈱ Yoshihiro KURODA

***㈱環境理研 Ayano KAMATANI

2010年7月7日受付

2010年8月17日受理

を粒径で9段階に分級して濾紙上に採取した。濾紙には、純水中での超音波洗浄後600℃で強熱処理した石英フィルター (Pallflex Products, 2500QAT-UP) を使用した。分級した粒径範囲は、0.43 μm 以下, 0.43 ~ 0.65 μm, 0.65 ~ 1.1 μm, 1.1 ~ 2.1 μm, 2.1 ~ 3.3 μm, 3.3 ~ 4.7 μm, 4.7 ~ 7.0 μm, 7.0 ~ 11 μm および 11 μm 以上であり、それぞれ粒径区分 8, 7, …, 0 とする。

調査は2007年10月末から2008年10月まで、原則として月1回、合計11回実施した。以下では11月, 12月, 1月などの調査と称する。吸引流量は28.3 L/min で、各回の吸引日数は10日ないし15日を原則とした。各回の採取期間と気象条件などを下表に示した。表中の降水日数比率は3 mm/d 以上の降水のあった日数をサンプルの採取日数で除した比率である。12月と9月は降水日数比率が0.6を超え、また平均降水量も10mm/d を超えており、降水による浮遊粉じんの洗浄効果が他の月に比べ大きかったと考えられる。8月は1日で164mm の降水量を記録した日があったため、平均降水量が16.7mm/d と最も大きかったが、降水日数比率は0.38とさほど大きくなかった。平均気温の最低値は1月の1.7℃であり、最高値は8月の26.6℃であった。

2.2 サンプルの前処理

TSP を採取した石英フィルターは45~50℃でジクロロメタン (DCM) を用いて20~24時間ソックスレー抽出した。抽出液は硫酸ナトリウムのカラムで脱水後、ロータリーエバポレータを使用し45℃で減圧せずに濃縮し、アセトンにより4 mL に定容した。そのうち2 mL は揮散防止剤として50 μL のジメチルスルホキシド (DMSO) を加えて、窒素気流下40~50℃でアセト

ンを蒸発させたのち、アセトニトリルで2 mL とした。このようにして得られたアセトン溶液をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に、アセトニトリル溶液を蛍光検出高速液体クロマトグラフ (HPLC) の分析に供した。なお、使用したアセトン, DCM, 硫酸ナトリウムは残留農薬分析用を使用した。また、アセトニトリルはHPLC用を、DMSO は生化学用を使用した。TSP を採取した石英フィルターと前処理後の濃縮サンプルは-20℃の冷凍庫で保存した。

2.3 PAHs の分析

PAHs はGC/MS-SIM 法により低分子量の4成分 (Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene) を、また蛍光検出HPLCを用いてアセトニトリル-水によるグラディエント法で高分子量の10成分 (Benzo [a] anthracene, Chrysene, Benzo [e] acephenanthrylene, Benzo [k] fluoranthene, Benzo [a] pyrene, Benzo [e] pyrene, Benzo [ghi] perylene, Indeno [1,2,3-cd] pyrene, Dibenzo [a,h] anthracene, Coronene) を分析した。以下ではそれぞれ ANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahA, CRN と略記する。なお、ANT と PNT はピークの分離が不十分だったため、合計量で扱った。

使用したGC/MSは島津製作所製のGCMS-5050A, キャピラリーカラムはJ&W Scientific製のDB-5 (長さ30m × 内径0.249mm) である。また、HPLCは島津製作所製のLC-VPシリーズ、分析カラムはVydac製の201TP54 (長さ250mm × 直径4.6mm) である⁵⁾。

表 採取期間と気象条件

サンプル名	採取開始日	採取終了日	採取日数 d	最高気温 ℃	最低気温 ℃	平均気温 ℃	降水日数 比率*	平均降水量 mm/d
0711	2007/10/29	2007/11/12	14.0	18.9	10.5	13.5	0.33	4.8
0712	2007/12/10	2007/12/20	10.0	9.2	3.9	6.3	0.64	10.4
0801	2008/1/15	2008/1/25	10.0	4.9	-1.1	1.7	0.27	3.4
0803	2008/3/10	2008/3/24	14.0	13.1	5.3	9.2	0.27	2.8
0804	2008/4/21	2008/5/1	10.0	20.2	9.5	14.6	0.18	1.1
0805	2008/5/12	2008/5/23	11.0	21.3	12.0	16.6	0.25	2.5
0806	2008/6/16	2008/6/27	11.0	23.6	18.5	20.8	0.17	2.9
0807	2008/7/7	2008/7/18	11.0	30.5	23.0	26.0	0.33	9.2
0808	2008/8/5	2008/8/20	15.0	30.3	23.4	26.6	0.38	16.7
0809	2008/9/22	2008/9/26	4.0	24.4	16.2	19.8	0.60	13.5
0810	2008/10/20	2008/10/24	4.0	22.5	14.7	18.5	0.40	9.3

*降水日数比率 = 3 mm 以上降水のあった日数 / 採取日数

3. 調査結果および考察

3.1 総 PAHs 濃度の季節変化

図1に総PAHs濃度の季節変化を示す。図中のLMPAHは低分子量のPAHsであり、分子量が178から228のANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRSの合計量である。また、HMPAHは高分子量のPAHsであり、分子量が252から300のその他のPAHsの合計量である。総PAHs濃度は冬期に高く、夏期に低下した。総PAHs濃度の最高値は12月の2.59 ng/m³、最低値は6月の0.177 ng/m³であった。冬期に高く、夏期に低下した原因として、冬期の暖房による化石燃料使用量の増大、夏期におけるPAHsの光分解による影響が大きいと考えられる。このように冬期に高く、夏期に低い季節変化は、降水中PAHs濃度やPAHsの大気降下量においても認められている³⁻⁵⁾。

また、PAHs全体に占める低分子量PAHsの比率は4～6月に50～60%とやや高くなり、9月には27%とやや低くなった。他の月は40%程度であった。4～6月に低分子量PAHsの比率が高くなるのは、気温の上昇とともに蒸発量が増加し粉じんに吸着したことや高分子量PAHsの光分解が原因として考えられる。9月に低くなったのは、2.1節で述べたように降水による浮遊粉じんの洗浄効果が他の月に比べ大きく、高分子量PAHsより水溶解度の大きい低分子量PAHsがより減少したことが原因と考えられるが、さらにデータを蓄積して考察する必要がある。

3.2 総 PAHs 濃度の粒径分布

11月から5月における総PAHs濃度の粒径分布の季節変化を図2に、また6月から10月までの季節変化を図3に示す。PAHs濃度が高くなる粒径区分は、1年を通して粒径区分4～8(3.3μm以下)の微小粒子で、PM_{2.5}と対応する。最も濃度の高い粒径区分は11

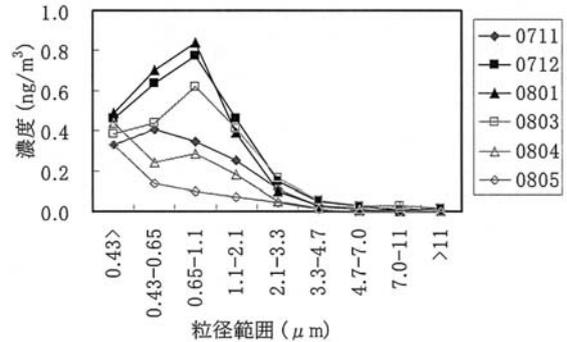


図2 総PAHs濃度の粒径分布(11月～5月)

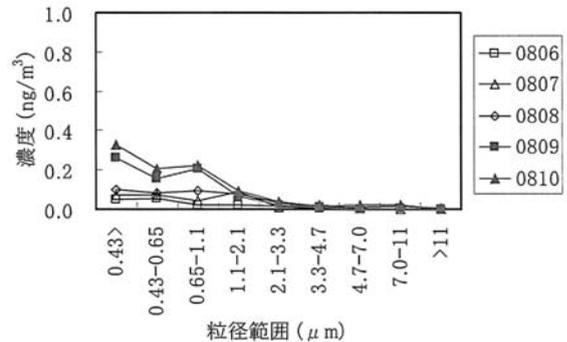


図3 総PAHs濃度の粒径分布(6月～10月)

月では粒径区分7(0.43～0.65μm)、12～3月は粒径区分6(0.65～1.1μm)であった。4～5月と9～10月は粒径区分8(0.43μm以下)の濃度が高かったが、5月以外では粒径区分6でもピークを示し、2峰タイプであった。6～8月は低濃度のため、粒径区分5～8であり差がなかった。このように冬期は1峰タイプであり、既往の研究¹⁰⁾と一致したが、春期・秋期には微小粒子の範囲内で2峰タイプを示すことがあった。

3.3 PAHsの組成

図4(a)～(j)に11月から5月までの各粒径区分ならびに全粒径区分におけるPAHs組成の季節変化を示した(縦軸の目盛が(a)～(e)図と(f)～(i)図、(j)図とで異なっているので注意されたい)。また同様に、図5(f)～(j)(39頁)に6月から10月までのPAHs組成を示したが、粒径区分0～4は省略した。

11月の全粒径区分では、BeAP, BghiPRL, PRN, BeP, FLRTの順に多かった。とくに、BghiPRLが多かったのは他の月と異なる傾向であった。PAHsは粒径区分0～3(3.3μm以上)ではほとんど検出されず、粒径区分4～8(3.3μm以下)で検出された。粒径区分4～5(1.1～3.3μm)では低分子量の

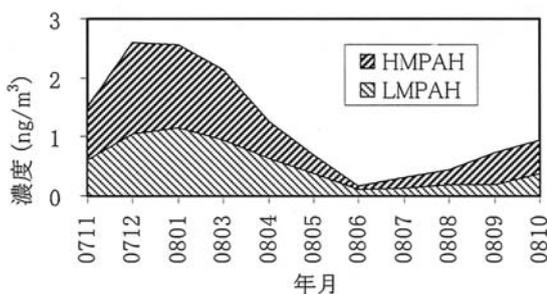


図1 総PAHs濃度の季節変化

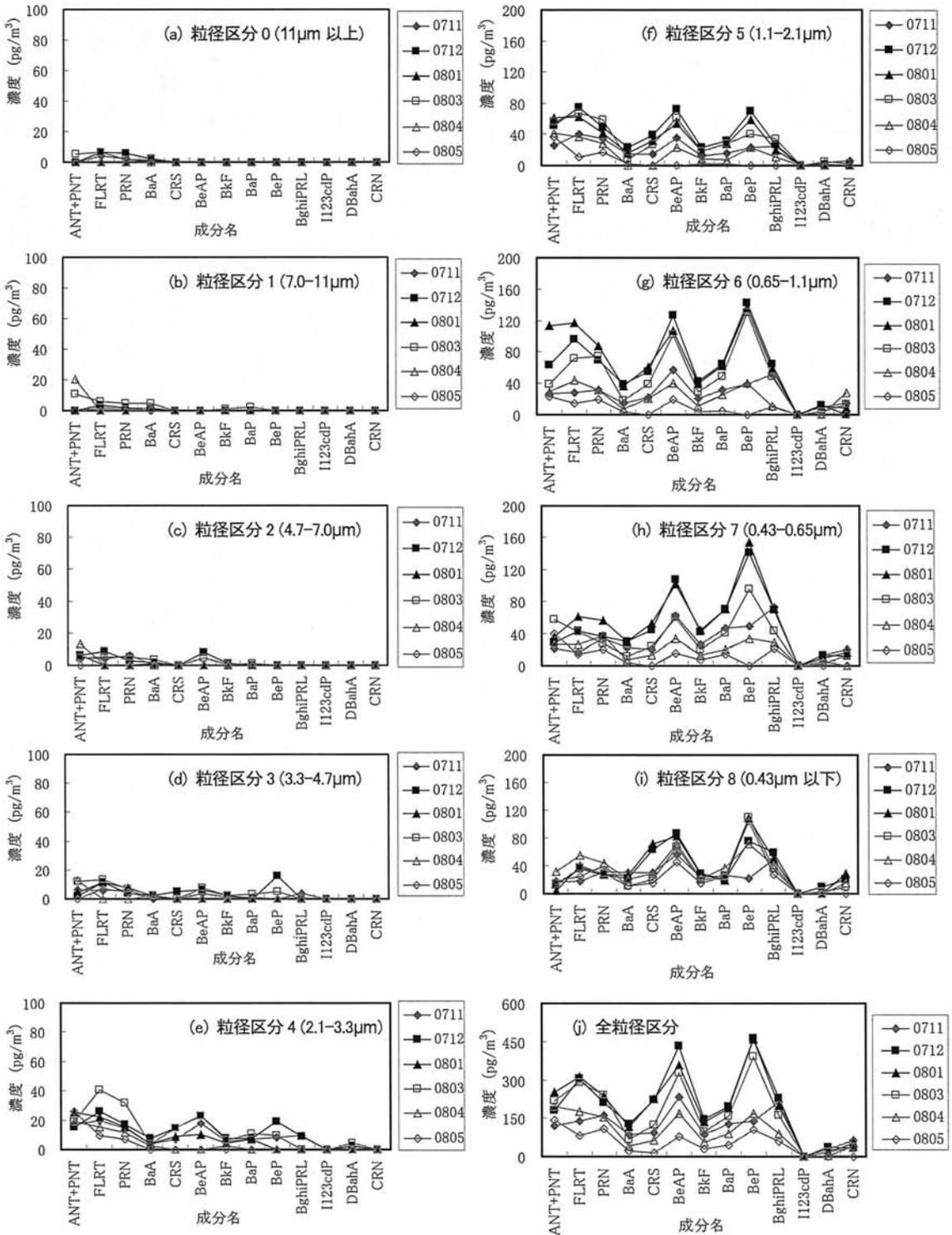


図4 PAHsの組成(11月～5月)

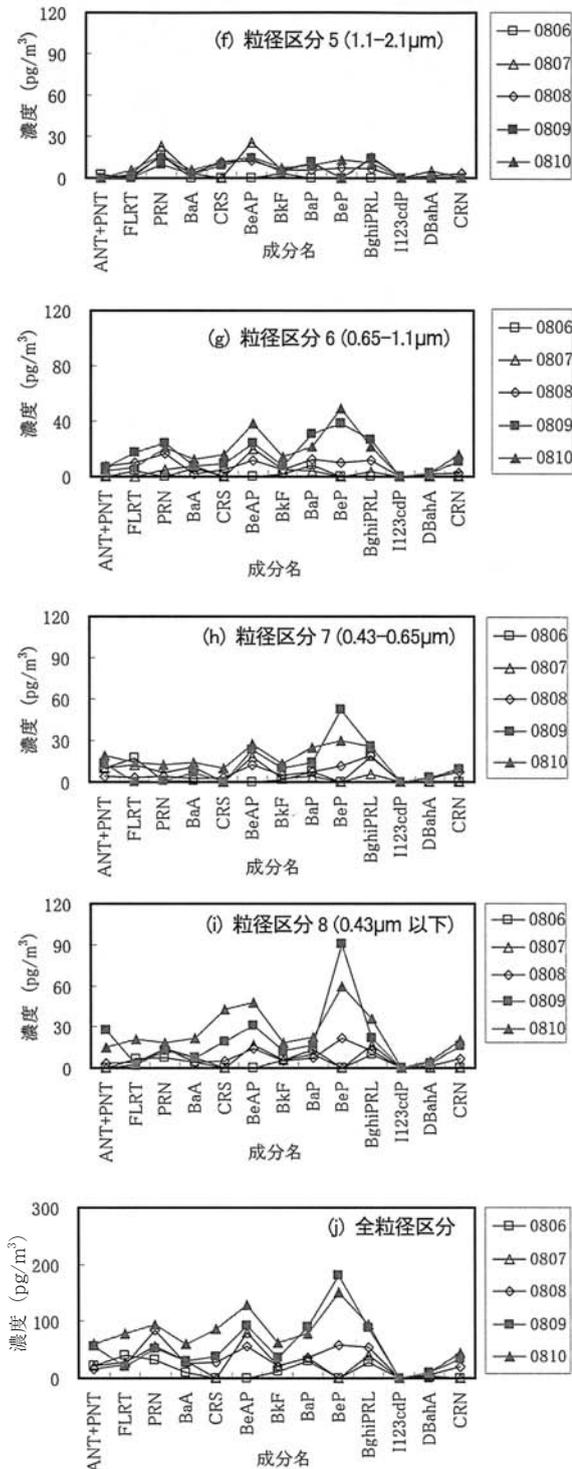


図5 PAHsの組成(6月~10月)

PAHsがやや多く、粒径区分6~8(1.1 μ m以下)では高分子量のPAHsがやや多い傾向にあったが、どの粒径区分も類似の組成であった。総PAHs濃度が高くなる12月と1月、さらに3月のPAHs組成は類似していた。全粒径区分では、BeP、BeAP、FLRTが多く、次いでANT+PNT、PRN、CRS、BaP、BghiPRLが多かった。粒径区分0~3(3.3 μ m以上)でPAHsがほとんど検出されないこと、粒径区分4~5(1.1~3.3 μ m)では低分子量のPAHsがやや多く、粒径区分6~8(1.1 μ m以下)では高分子量のPAHsがやや多い傾向にあることは、11月と同様であった。

4月、5月のPAHsの組成はBeP、BeAPが多く11~3月と同様であったが、全粒径区分では低分子量のPAHsがそれらよりも多かった。6~8月は全体的に濃度が低く、バラツキが大きいので、他の月との比較は難しいが、6~7月に小さくなったBeAP、BePが8月には多くなり始めた。そして9~10月にはBeP、BeAPを中心に高分子量のPAHsが、粒径区分6~8(1.1 μ m以下)の微小粒子で再び増加の傾向となった。

3.4 後方流跡線解析

後方流跡線解析は、気塊の動きを把握するために種々の研究で用いられている手法である¹³⁾。本研究でも11回のサンプル採取期間における気塊の動きを、参考として把握するため、後方流跡線解析を行った。図6(a)~(f)は、米国海洋大気庁(National Oceanic and Atmospheric Administration)のHYSPLIT(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Modelを使用して描いた後方流跡線の一部である(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)。流跡線解析の解析条件は次のとおりである：出発地点は富山県立大学付近の上空1,000m、出発時間は表に示した各サンプルの採取期間中の9時と21時、計算時間は7日間、計算法は等圧面法とした。すなわち、各採取期間に富山県に到達した気塊の動きを毎日2回、7日間遡って描画した。誌面の制約により図は奇数月しか示せなかったが、各採取期間の状況は次のとおりである。

11月はモンゴルから華北、中国東北部、朝鮮半島を通過した気塊やシベリアから沿海地方やハバロフスク地方を通過した気塊が富山まで到達していることがわかる。12月は流跡線の分布範囲が狭まり、モンゴルや

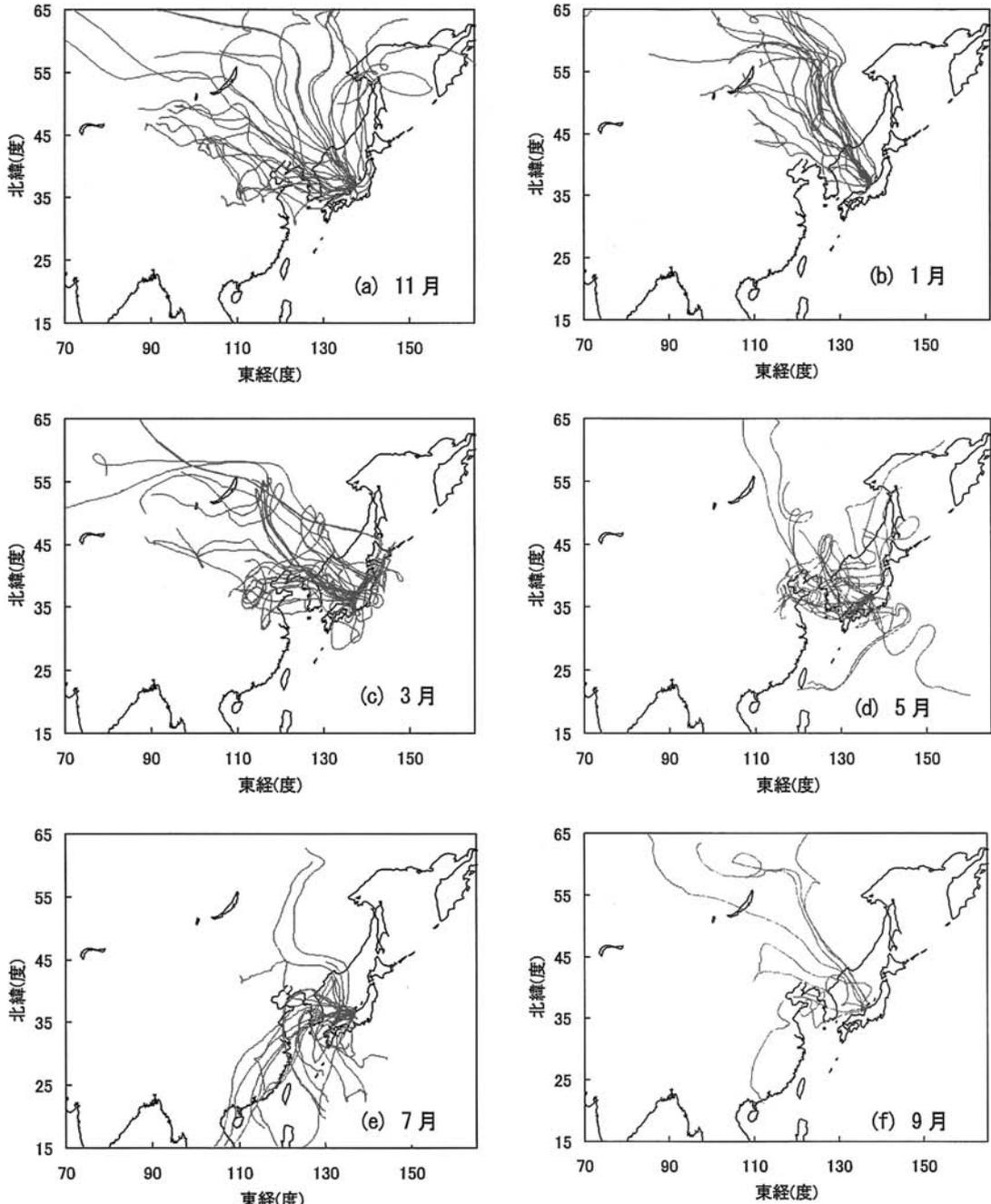


図6 後方流跡線解析

バイカル湖付近から華北、中国東北部、朝鮮半島を通過している。1月も流跡線の範囲は狭いが、北に偏り、シベリアから中国東北部、沿海地方を通過した気塊である。12月も1月も日本国内はほとんど通過していない。3月は12月同様、モンゴルやバイカル湖付近から華北、中国東北部、朝鮮半島を通過しているが、気塊

の動きは複雑になり、日本国内もかなり通過している。

4、5月は朝鮮半島と日本付近で複雑な流跡線を示している。6～8月は太平洋、東シナ海、黄海、日本海など海洋上の通過が多く、陸地部分の通過は朝鮮半島と西日本が中心である。9月は中国東北部、朝鮮半島、沿海地方を通過する冬期のタイプと類似している

が、10月は東日本と東方の太平洋上を通過した気塊である。

以上のように11月から3月までの冬期は、華北、中国東北部、朝鮮半島や沿海地方を通過してくることが多く、流跡線の分布範囲は狭い。それに対して夏期は大陸の上空を通過してくることが少なく、流跡線の分布範囲が広い。これらのことが冬期におけるPAHs濃度の増大や粒径分布特性、組成の特性に影響を与えていることが考えられ、さらにデータを蓄積して解析することが必要である。

4. 結 言

本研究は、アンダーセンサンプラーを用いて粒径で分級して採取した大気中のTSPに含まれる3環から7環のPAHsの粒径分布特性を明らかにすることを目的とした。調査地点は富山県中央部の都市近郊であり、2007年10月から2008年10月まで原則として毎月サンプリングを行い、通年の季節変化を解明した。得られた結論は以下のとおりである。

総PAHs濃度は冬期に高く、夏期に低下した。原因としては、冬期の暖房による化石燃料使用量の増大と夏期におけるPAHsの光分解による影響が考えられる。総PAHsに占める低分子量PAHsの比率は40%程度であったが、4～6月には50～60%とやや高く、9月には27%とやや低くなった。

総PAHs濃度が高くなる粒径区分は、1年を通して粒径区分4～8(3.3 μm 以下)の微小粒子であった。最も濃度の高い粒径区分は11月では粒径区分7(0.43～0.65 μm)、12～3月は粒径区分6(0.65～1.1 μm)であった。4～10月は粒径区分8(0.43 μm 以下)の濃度が高かった。

PAHsの組成について見ると、11月から3月の冬期はBeP、BeAPとFLRTなど低分子量PAHsが多かった。粒径区分4～5(1.1～3.3 μm)では低分子量のPAHsがやや多く、粒径区分6～8(1.1 μm 以下)では高分子量のPAHsがやや多い傾向にあったが、どの粒径区分も類似の組成であった。4～8月では高分子量よりも低分子量のPAHsの比率が大きくなったが、9～10月にはBeP、BeAPを中心に高分子量のPAHsが、粒径区分6～8(1.1 μm 以下)の微小粒子で再び増加の傾向となった。

今後さらに、他の地域における調査結果との比較やイオン成分、エアロゾル成分も含めた調査結果による

考察を行い、大陸からの長距離輸送を解明していく予定である。

謝辞：本研究の遂行にあたり、秋田絵莉香さんと細川諒輔さんの協力を得た。心から感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 常盤寛：大気中のがん原物質，大気汚染学会誌，27(1)，A8-A15，1992。
- 2) Kizu, R., Okamura, K., Toriba, A., Kakishima, H., Mizokami, A., Burnstein, K.L. and Hayakawa, K.; A role of aryl hydrocarbon receptor in the antiandrogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in LNCaP human prostate carcinoma cells, Archives of Toxicology, 77, (6), 335-343, 2003.
- 3) 奥川光治：降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響，富山県立大学紀要，14, 123-128, 2004.
- 4) 奥川光治：大気降下物中の多環芳香族炭化水素の含有特性と降下量，環境工学研究論文集，43, 645-652, 2006.
- 5) 奥川光治：北陸・東海におけるPAHs降下量の季節および地域変動特性，環境工学研究論文集，44, 363-374, 2007.
- 6) Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K.; Cascade impactor measurements of the size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter, Atmospheric Environment, 12, (11), 2229-2239, 1978.
- 7) Van Vaeck, L., Van Cauwenberghe, K. and Janssens, J.; The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-Vol cascade impactor sampling, Atmospheric Environment, 18, (2), 417-430, 1984.
- 8) Zhou, S.-W., Ren, G.-Y., Li, S.-M. and Wei, Y.-X.; Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese cities, Energy and Buildings, 16, (1-2), 719-724, 1991.
- 9) Offenberg, J. H. and Baker, J. E.; Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres, Environmental Science & Technology, 33, (19), 3324-3331, 1999.
- 10) Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. and Yun, S.-J.; Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor, Atmospheric Environment, 38, (14), 2125-2132, 2004.
- 11) Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O. and Ronco, A.; Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas, Science of the Total Environment, 348, (1-3), 199-210, 2005.
- 12) Wu, S. P., Tao, S. and Liu W. X.; Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China, Chemosphere, 62, (3), 357-367, 2006.
- 13) Tamamura, S., Sato, T., Ota, Y., Wang, X., Tang, N. and Hayakawa, K.; Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the eastern Asia continent to Kanazawa, Japan with Asia dust, Atmospheric Environment, 41, (12), 2580-2593, 2007.