

大気中粒子態及びガス態多環芳香族炭化水素類の動態解析 -東広島市における濃度, 分配, 季節変動について-

金堀 誉史^{†1}, 長田 道紀^{†2}, 塊場 丈士^{†3}, 河邊 信弘^{†3},
竹田 一彦^{†4}, 伊藤 一明^{†3}

Analysis of Atmospheric Particulate and Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Higashi-Hiroshima, Japan -Concentration, Distribution, and Its Seasonal Variation-

Takashi KANAHORI^{†1}, Michinori NAGATA^{†2}, Takeshi KUREBA^{†3},
Nobuhiro KAWABE^{†3}, Kazuhiko TAKEDA^{†4} and Kazuaki ITO^{†2,3}

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are considered to be air pollutants and human carcinogenic substances. In this study, we measured PAHs in the aerosol samples (from September 2005 to August 2006) and also gaseous PAHs (from November 2005 to October 2006) for one year in the suburbs of Higashi-Hiroshima, Japan. The aerosols were classified into nine stages according to the particle diameter. The average concentration of PAHs in the aerosol was 2.93 ng/m³. The concentrations of PAHs in aerosol were higher in the fine particles than the coarse particles throughout the year and also higher in winter than in summer. The average concentration of gaseous PAHs was 50.6 ng/m³. Low molecular weights of PAHs were mainly found as gaseous components, and higher molecular weight of PAHs as particulate components. Middle molecular weights of PAHs coexisted as both gaseous and particulate components and the contents of particulate components were higher in winter than in summer. Molecular diagnostic ratios were examined to identify possible PAHs emission sources, suggesting vehicular emissions as a major source of particulate PAHs.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), particulate PAHs, size distribution, gaseous PAHs, seasonal variation, emission source, diagnostic ratio, vehicular emission

1. はじめに

石炭・石油などの化石燃料や木材の不完全燃焼, 自動車排出ガスなどから発生する多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs) はベンゼン環を 2 個以上持つ化合物の総称である。PAHs は発ガン性/変異原性を示すものも多く, 大気中で気体状 (ガス態) あるいは微粒子に付着した状態 (粒子態) で存在していることが知られている¹⁻¹⁷⁾。PAHs の中で分子量が大きい 5,6 環の物質は, その物理化学的性質 (低い蒸気圧) から主に粒子態で存在するのに対して, 4 環以下の PAHs は通常の環境では一部もしくは大部分がガス態で存在しており粒子態との間で平衡状態にある。

粒径 10 μm 程度の粒子は吸入時において大部分が鼻・喉・咽頭部領域などで除去されるのに対して, 2 μm 以下

の微小粒子は呼吸器に沈着する率が高いため, 大気微粒子に付着した PAHs による人体影響の評価のためには, 全濃度だけでなく粒径別測定が必要である。一方, 蒸気圧の高い PAHs も気温が下がる冬季ではガス態から粒子態に移る可能性があり, 2~4 環の PAHs に対しては, 粒子態だけでなくガス態 PAHs 成分の測定も重要である。発生源対策や健康リスク評価のために浮遊粉塵中そして気体状 PAHs が数多く測定されているが, 更にデータの集積が重要である。一方で粒子態 PAHs の粒径別測定例はあるが¹³⁻¹⁶⁾, 粒径別粒子態とガス態成分を同時測定したデータは少ない。本研究では, 粒子態 PAHs 濃度の粒径分布測定とガス態成分の測定, それらの季節変動, 発生源の特定などを検討するため 1 年間の定点測定を行った。

^{†1}アドバンテック東洋㈱

^{†2}近畿大学大学院システム工学研究科

^{†3}近畿大学工学部化学生命工学科

^{†4}広島大学大学院生物圏科学研究科

ADVANTEC TOYO KAISHA, LTD.

Graduate School of Systems Engineering, Kindai University
Department of Biotechnology and Chemistry,
Faculty of Engineering, Kindai University
Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University

2. 実験方法

2.1 サンプルング地点

サンプルングは広島県東広島市の近畿大学工学部キャンパスで2005年9月から2006年10月まで行われた。キャンパスは国道375号線から約800m離れた田園地帯にある。近くに大型の住宅団地や食料・家庭用品等を販売する複合施設がある。半径2km以内に工業団地はなく大きな点源発生源となるような工場は存在しない。キャンパス中央を通る一般道路から約10m離れた高さ3mの地上にサンプルング装置を設置した。

2.2 粒子態及びガス態PAHsのサンプルング

浮遊粉塵(粒子態PAHsを含む)はローボリウムエアサンプラー(アンダーセンタイプ、柴田科学製 AN-200型)を用いて捕集した。捕集は1週間連続して行い、吸引量は27.2 L/minとした。9段階の粒径範囲{No.1 (>11 μm), No.2 (11~7.0 μm), No.3 (7.0~4.7 μm), No.4 (4.7~3.3 μm), No.5 (3.3~2.1 μm), No.6 (2.1~1.1 μm), No.7 (1.1~0.65 μm), No.8 (0.65~0.43 μm)}に分級した粒子を慣性衝突によってアルミニウム円板上に設置したPTFEフィルム(Nos.1~8, フロン工業製 F8034)に捕集, >0.43 μmの微小粒子を石英繊維フィルター (No.9, 東京ダイレック社製2500 QAT-UP) に捕集した。

ガス態PAHsのサンプルングでは浮遊粉塵を分級せずそのまま全量を石英繊維フィルター上に捕集後, ガス態PAHsをアンバーライトXAD2樹脂(オルガノ(株))を充填したガラス管(3g充填カラム1本, 2gカラム2本)を連結させて捕集した。3本目のカラムによるPAHsの捕集は少なかった。吸引量は5 L/minで捕集時間は8時間とした。

2.3 調査対象物質

測定対象の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は、2環のNaphthalene (Naph), 3環のAcenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Ph), Anthracene (Ant), 4環のFluoranthene (Flt), Pyrene (Py), Benzo(a)anthracene (BaA), Chrysene (Chry), 5環のBenzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Dibenzo

(a,h)anthracene (DBahA), 6環のBenzo(ghi)perylene (BghiP), Indeno(1,2,3-cd)Pyrene (Ip)の15物質とした。

2.4 PAHs 測定

2.4.1 浮遊粉塵の前処理

細かく切ったテフロンフィルム(Nos.1~8), 石英繊維フィルター(No.9)をスクリュウキャップ付サンプル管に入れた後にアセトン(AC)を加えて, 超音波ホモジナイザー(トミー精工製 UR-20D型)の発振器の先端をサンプル管底部に設置し10分間作動させPAHsを抽出した。そのAC抽出液をシリカカートリッジに通してクリーンアップ後に揮発防止剤であるジメチルスルホキシド(DMSO)を加えた。ACを弱い窒素気流中で留去後, アセトニトリル(AN)と精製水(H₂O)を加えて測定試料溶液とした((DMSO+AN):H₂O=5:5)。石英繊維フィルターでの回収率は90~70%であった。

Table 1 Wavelength programing

Time (min)	Ex (nm)	Em (nm)	Compounds
Detector A (fluorometric detection)			
0 15.45	275	331	Naph
15.45 18.25	298	336	Ace
18.25 19.60	356	401	Ant
19.60 22.80	320	389	Py
22.80 25.70	275	407	BaA
25.70 30.10	240	435	BkF
30.70 end	295	417	DBahA, BghiP
Detector B (fluorometric detection)			
0 17.70	263	311	Flu
17.70 19.70	251	363	Ph
19.70 22.45	359	459	Flt
22.45 25.55	266	380	Chry
25.55 28.25	300	438	BbF
28.25 33.00	296	428	BaP
33.00 end	300	504	Ip

Table 2 Atmospheric concentrations (ng/m³) of the individual PAH compounds

PAHs	Abbrev.	Number of rings	MW	TEFs	>4.7 μm (No.1-3)	1.1~4.7 μm (No.4-6)	<1.1 μm (No.7-9)	Particulate PAHs, total	Gaseous PAHs	Particulate + Gaseous PAHs
Naphthalene	Naph	2	128.2	0.001	0.114	0.113	0.146	0.374	36.670	37.044
Acenaphthene	Ace	3	154.2	0.001	0.013	0.014	0.016	0.042	2.690	2.732
Fluorene	Flu	3	166.2	0.001	0.016	0.018	0.021	0.056	3.805	3.861
Phenanthrene	Ph	3	178.2	0.001	0.055	0.123	0.157	0.335	4.478	4.813
Anthracene	Ant	3	178.2	0.01	0.002	0.005	0.024	0.031	0.101	0.131
Fluoranthene	Flt	4	202.3	0.001	0.026	0.163	0.306	0.494	1.804	2.299
Pyrene	Py	4	202.3	0.001	0.017	0.132	0.210	0.359	0.827	1.186
Benzo(a)anthracene	BaA	4	228.3	0.1	0.004	0.039	0.081	0.124	0.019	0.143
Chrysene	Chry	4	228.3	0.01	0.007	0.067	0.123	0.197	0.094	0.291
Benzo(b)fluoranthene	BbF	5	252.3	0.1	0.008	0.096	0.205	0.309	0.001	0.310
Benzo(k)fluoranthene	BkF	5	252.3	0.1	0.003	0.043	0.088	0.134	0.039	0.172
Benzo(a)pyrene	BaP	5	252.3	1	0.004	0.055	0.104	0.163	0.025	0.189
Dibenzo(a,h)anthracene	DBahA	5	278.4	5	0.000	0.005	0.008	0.014	0.013	0.027
Benzo(ghi)perylene	BghiP	6	276.3	0.01	0.007	0.061	0.154	0.221	0.045	0.266
Indeno(1,2,3-cd)Pyrene	Ip	6	276.3	0.1	0.001	0.026	0.053	0.079	0.000	0.079
Total PAHs					0.277	0.960	1.695	2.932	50.609	53.541

Particulate PAHs: All season (2005年9月-2006年8月) (N=23)

Gaseous PAHs: All season (2005年11月-2006年10月) (N=31)

2.4.2 ガス態PAHsの前処理

PAHsを捕集したXAD-2樹脂に対して超音波抽出操作を20分間行った以外は, 浮遊粉塵の前処理操作とほぼ同様であった. 物質ごとの抽出率は90~30%であった.

2.4.3 PAHs測定

PAHs測定にはHPLC-蛍光検出法を用いた. 分離・検出条件は以下の通りである. 分離カラム, Inertsil ODS-P (5 μm , 250 \times 4.6 mm i.d., 40 $^{\circ}\text{C}$); 溶離液, 溶離液 A (MeOH(メタノール):H₂O=7:3)と溶離液 B (MeOH)による高圧グラジエント法, 0 \rightarrow 5min, A; 5 \rightarrow 20min, A \rightarrow B; 20 \rightarrow 40min, B; 40 \rightarrow 45min, B \rightarrow A; 45 \rightarrow 50 min, A (流量1 ml/min); 検出器は蛍光検出器(2台). 測定では各PAHsに対して個別に励起波長, 蛍光波長のタイムプログラム(表1)を設定した. 測定サンプル(50 μl)を濃縮カラム(Chromolith Guard Cartridge RP-18e (10 \times 4.6 mm i.d.))に捕集, 1 ml 溶媒(MeOH:H₂O=5:5)によるサンプルクリーンアップを行った後に, PAHsの分離・蛍光検出を開始した.

3. 結果と考察

3.1 粒子態/ガス態の月別PAHs

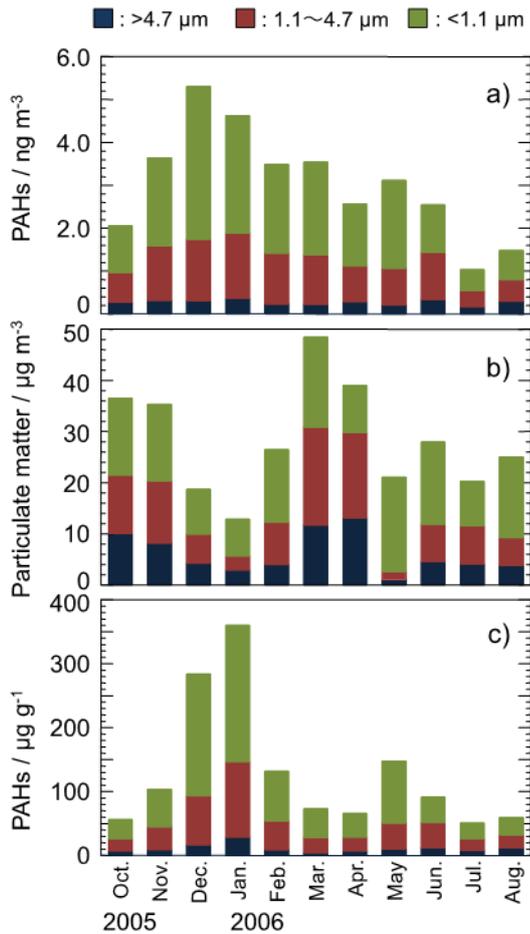


Fig. 1. PAHs concentration in the aerosol of Higashi Hiroshima (Oct 2005-Aug 2006)

表2に各PAHsの年間の平均濃度, 粒子径3分割 (>4.7 μm , 1.1-4.7 μm , <1.1 μm), 粒子態全体, ガス態の測定結果を示す. 粒径別では大きい粒子中のPAHsが少なく, 小さい粒子中の濃度が高い. 次に, 全粒子態とガス態を比べると2環と3環のNaph, Ace, Fluではガス態がほとんどで粒子態はガス態に比べ低い. 4環ではFltとPyはガス態が多くBaAとChryでは反対に粒子態が多い. 5環と6環では低濃度のDBahAを除いて全て粒状が多くなっている. 全体で見るとガス態のNaphの濃度が高く, 全体の68%を占めていた. ガス態のNaphについては, ディーゼル燃料自動車の排気ガスにはNaphが多いとの報告がある⁹⁾.

Fig.1a)は2005年10月から2006年8月までの月別・粒径別のPAHsの大気中濃度を示す. 年間を通じて大きい粒子中のPAHsが少なく小さい粒子中の濃度が高く冬期に1.1 μm 以下の粒子中の濃度が高い傾向にある. 北西の季節風による中国大陸からの長距離輸送の可能性が指摘されている^{10,11)}. Fig.1b)に月別の微粒子の重量を示す. 12, 1月は低い. 一方, 3, 4月は高くなっているが, 中国から飛来する黄砂による影響と考えられる. Fig.1c)は微粒子重量あたりの月別PAHs量を示したものである. 粒子態(7 μm 以下)PAHsの濃度レベルは東広島市の文献値¹⁾とほぼ一致した.

3.2 粒子態/ガス態 PAHsの季節変動

Fig.2に夏期(6,7,8月)と冬期(12,1,2月)の粒子態(3粒径別)とガス態PAHsの存在比率を示す.

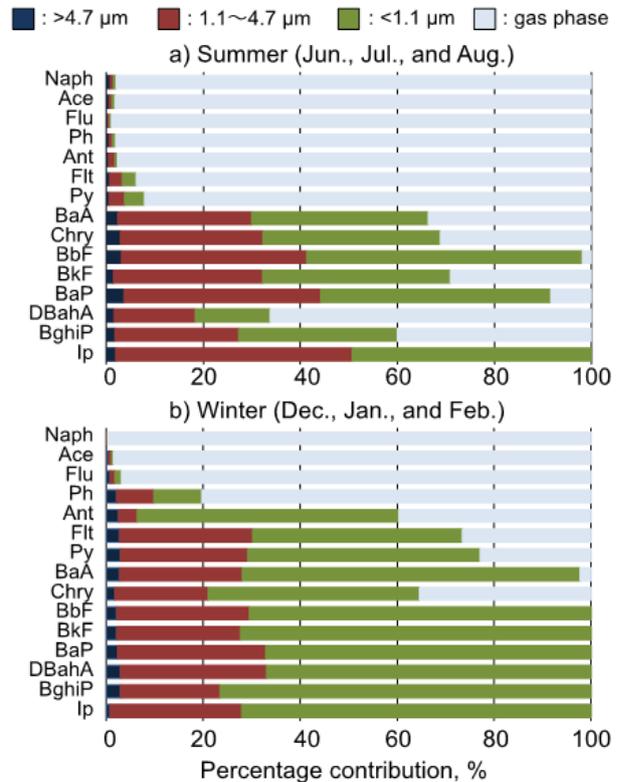


Fig. 2. Percentage contribution of particulate and gaseous PAHs concentration in summer and winter

Table 3 Concentrations diagnostic ratios of ambient air PAHs (total particulate, all season)

		Car emissions (gasoline)	Vehicle emissions from diesel fuel	total	spring	summer	fall	winter
[Ph]/[Ph]+[Ant]	*1	0.77±0.12	-	0.92	0.92	0.96	0.96	0.89
[Flt]/[Flt]+[Pyr]	*1	0.43±0.08	-	0.58	0.71	0.55	0.47	0.53
[BaA]/[BaA]+[Chry]	*1	-	0.45	0.39	0.36	0.41	0.44	0.37
[Ip]/[Ip]+[BghiP]	*1	0.18±0.03	0.46	0.26	0.30	0.28	0.23	0.26
[Ip]/[BghiP]	*2	0.27±0.4	1	0.36	0.43	0.40	0.30	0.35
[BaA]/[Chry]	*2	0.47±0.59	-	0.63	0.57	0.69	0.79	0.59
[BbF]/[BkF]	*2	1.07±1.45	-	2.31	2.62	2.25	1.82	2.45

*1:Environmental Research 101 (2006) 304-311

*2:Science of the Total Environment 327 (2004) 135-146

環数が 2,3 の低分子量の Naph, Ace, Flu では夏期冬期ともガス態の占める割合がほとんどであった。環数が 3,4 の Ph, Ant, Flt, Py では夏期はほとんどがガス態だが冬期になると粒子態の割合が増加した。分子量の大きい 5,6 環は既報ではガス態の割合は小さくほとんどが粒子態とされている。冬期も同様の傾向があり、ほとんどは粒子態でガス態はほとんど検出されない。しかし夏期に DBahA, BghiP, BkF のガス態が検出されている。季節に関わらず粒子態の PAHs は 70%以上が 1.1 μm 以下の微粒子に存在していることがわかる。

3.3 発生源について

本研究での試料採取地点は道路に近いことから、自動車を起源とした PAHs について検討した。これまでの多くの研究で PAHs の濃度比率を利用した起源の推定が行われてきた。それらのいくつかを表 3 にまとめた^{6,7)}。本研究の結果は概ねガソリン車またはディーゼル車を起源とした数値に近い値を示した。しかし季節変化などを見出すには至らなかった。

3.4 毒性評価について

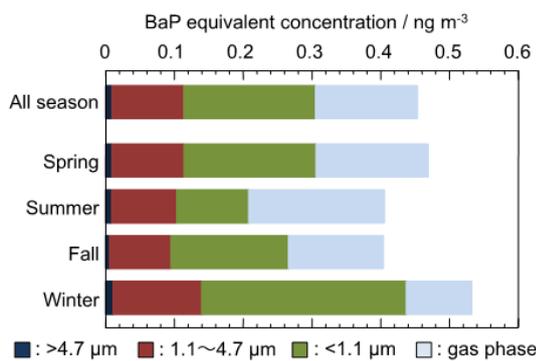


Fig. 3. Contribution of particulate and gaseous BaP equivalent concentration in all and each season

各 PAHs ではそれぞれの毒性が著しく異なるため、それらの毒性や健康に及ぼす影響を評価するには毒性等価係数 (Toxic Equivalency Factors (TEFs), 表 2) を用いた毒性等量を用いることが多い。そこで、季節ごとの粒径、ガス態別の毒性等量を見積もり、Fig. 3 に示した。毒性等量

は夏期と秋期に低く、冬期と春季に高かった。冬期での暖房用燃料の燃焼の他に、近隣諸国からの長距離輸送の影響もあるかもしれない^{10,11)}。

冬期のガス態の毒性等量のほとんどは Naph によるものであった。冬期のガス態の 3 環以上の PAHs 濃度は低く、3 環以上の PAHs のガス態による毒性等量への寄与はほぼ無視できるほど小さかった。冬期に高濃度のガス態 Naph の報告例⁸⁾がある。またガス態の Naph が夏季に高濃度で検出されたとの報告がある⁹⁾。

夏期にはガス態の毒性等量が増加し、それらは 2-4 環の低分子量の PAHs と DBahA によるものであった。また春季、秋期も同様の傾向があった。夏期にはこれらの PAHs のガス態濃度が上昇するためである。5 環の DBahA のガス態がなぜ夏期に上昇するかについては今後検討する必要がある。

粒子態の毒性等量は 4.7 μm 以下の微粒子の寄与がほとんどで、4.7 μm 以上の大粒子中の毒性等量は無視できるほど小さい。季節変動では 1.1~4.7 μm の粒子態の毒性等量は季節を通じて大差はないが、1.1 μm 以下の微少粒子態の毒性等量は冬期と夏期で 3 倍以上の差があった。この中で 5 環の PAHs の寄与が大きく、特に BaP の寄与が季節を通して最も大きく 60~70% 程度であった。これらの毒性等量は長崎県大村市での 2012 年春季の値¹⁰⁾と同程度であった。

4. まとめ

本研究では、東広島市の郊外において大気粉塵 (9段階に分類) 中およびガス態の PAHs を 1 年間測定した。粒子態の PAHs の平均濃度は 2.93 ng/m³、ガス態 PAHs の平均濃度は 50.6 ng/m³であった。粒子態の濃度は夏よりも冬に高かった。低分子量の PAHs は主にガス態として、そして高分子量の PAHs は粒子態として検出された。中間の分子量の PAHs はガス態と粒子態の両方が存在し、粒子態の含量は夏より冬に高かった。ガス態 - 粒子態間の分配データの蓄積が望まれる。各 PAHs の濃度比から粒子態 PAHs の主な供給源としての自動車からの排出が示唆されたが、他の要因についての検討も望まれる。

参考文献

- 1) Tham, Y.W.F., Ozaki N., Sakugawa H. (2007). Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol of Higashi-Hiroshima, Japan: Pollution scenario and source identification. *Water Air Soil Pollut.*, **182**, 235-243.
- 2) Kakimoto, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Aras, K., Tang, N., Hayakawa, K. et al. (2002). Comparisons of atmospheric polycyclic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city (Kitakyushu) and two commercial cities (Sapporo and Tokyo). *Journal of Health Science*, **48**, 370-375.
- 3) Park, S. S., Kim, Y. J., Kang, C. H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, **36**, 2917-2924.
- 4) Dallarosa, J. B., Monega, J. G., Teixeira, E. C., Stefens, J. L., Wiegand, F. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, **39**, 1609-1625.
- 5) Tan, J. H., Bi, X. H., Duan, J. C., Rahn, K. A., Sheng, G. Y., Fu, J. M. (2006). Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, **80**, 250-262.
- 6) Barbosa, J.M.d.S., Ré-Poppi, N., Santiago-Silva, M. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces, *Environmental Research*, **101**, 304-311.
- 7) Fanga, G.C., Chang, C.-N., Wu, Y.-S., Fu, P. P.-C., Yang, I.-L., Chen, M.-H. (2004). Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung, *Science of the Total Environment*, **327**, 135-146.
- 8) Hassan, S.W., Khoder, M.I. (2012) Gas-particle concentration, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at a traffic area of Giza, Egypt. *Environmental Monitoring Assessment*, **184**, 3593-3612.
- 9) 佐久間 隆, 小泉 俊一, 菱沼 早樹子, 北村 洋子 (2012) 石巻地区における大気中多環芳香族炭化水素類調査, *全国環境研究誌*, **37**, 35-41.
- 10) 中村 心一, 田村 圭, 山本 重一, 山内 康生 (2012) 長崎県大村市における2012年春季大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素類について, *長崎県環境保健研究センター所報*, **58**, 39-44.
- 11) 山田 悦, 的場 大輔, 布施 泰朗 (2013) 京都における大気粒子状物質中多環芳香族炭化水素の動態解析, *分析化学*, **62**, 275-283.
- 12) Wu, C.C., Lin, T.S., Yang, T.T., Hsu, H.W., Chang, C.I., Huang, C.H., Lin, W.Y. (2012). Seasonal variation and health risk assessment of polycyclic hydrocarbons in Miaoli city, Taiwan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **88**, 433-437.
- 13) Shimmo, K., Saarnio, K., Aalto, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Kulmala M., and Riekkola, M.-L. (2004) Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **47**, 223-241.
- 14) Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., Masunaga, S. (2005). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Size distribution, estimation of their risk and their depositions to human respiratory tract. *Science of the Total Environment*, **340**, 71-80.
- 15) Gupta, S., Kumar, K., Srivastava, A., Jain, V.K. (2011). Size distribution and source apportionment of Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in aerosol particle samples from the atmospheric environment of Dehli, India. *Science of the Total Environment*, **409**, 4674-4680.
- 16) 唐寧, 早川 和一, 他 11 名 (2013) 中国の瀋陽, 上海及び福州における大気中多環芳香族炭化水素類の地域間格差, *分析化学*, **62**, 267-273.
- 17) 高橋 ゆかり, 雨谷 敬史, 松下 秀鶴 (1997) 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**, 821-829.