

山口県における大気粉じん中の多環芳香族炭化水素類の環境調査について

山口県環境保健センター
高林 久美子・隅本 典子

Atmospheric Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates in Yamaguchi Prefecture

TAKABAYASHI Kumiko, SUMIMOTO Noriko
Institute of Public Health and Environment, Yamaguchi Prefectural Government

はじめに

多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons :PAHs)は、ベンゼン環を 2 環以上有する化合物の総称であり、その中には発がん性や変異原性を引き起こす物質も多い¹⁻³⁾。これらの物質は、非意図的に生成され、環境中へ排出されている。PAHs の主な発生源として、石炭及び石油燃焼プラント、コークスとアルミニウムの製造プロセス、石油精製、タイヤ用カーボンブラックの生産やアスファルトへの空気の吹き込みなどの PAHs を含む原料を扱うプロセス、PAHs を多量に含むコールタールや関連製品の製造・使用などが挙げられる。その他には、木材の燃焼、剪定くずや農業廃棄物などのバイオマスの不完全な燃焼、自動車や航空機の排ガスなどがある。

PAHs の中でもベンゾ[a]ピレンは、有害大気汚染物質優先取組物質に選定され、継続的に県内 3 地点で調査を実施しているが、その他の PAHs の継続的な調査報告は本県にはない。そこで、PAHs22 物質について県内 4 地点で継続的に環境調査を実施し、得られた結果を考察したので報告する。

調査方法

1 調査地点

(1) 大気粉じん

図 1 のとおり山口県内 4 地点(岩国、周南、宇部、山口)で大気粉じんを採取した。また、山口でのみ、PM_{2.5}を採取した。

(2) 土壌

図 2 のとおり、宇部市近郊 6 地点で土壌を採取した。

2 調査時期

2019 年 4 月から 2022 年 3 月にかけて、大気粉じんと PM_{2.5}を毎月採取した。加えて、大陸方面から大気の越境が予測される期間には、山口で集中して大気粉じんを採取した。

土壌は、2021 年 6 月 17 日に採取した。

3 調査対象物質

表 1 に示す 22 物質を対象物質とした。以降、成分は表中の略名で示す。

4 試料採取方法

(1) 大気粉じん

ハイポリウムエアサンプラー(柴田科学製 HV-1000F)に PTFE ろ紙(住友電工ファインポリマー製 WP-500-50)を装着し、流量 700 もしくは 1000 L/min で 24 時間吸引した。



図 1 大気粉じん採取地点



図 2 土壌採取地点(C 地点は大気粉じん採取地点：宇部)

表 1 調査対象物質

環数	物質名	略名	環数	物質名	略名
3	Fluorene	Fle	5	Benzo[e]pyrene	BeP
	Acenaphthylene	Acy		Dibenz[a, h]anthracene	DBahA
	Acenaphthene	Ace		Benzo[j]fluoranthene	BjF
	Phenanthrene	Phe		Benzo[b]fluoranthene	BbF
	Anthracene	Ant		Benzo[k]fluoranthene	BkF
4	Chrysene	Chry	6	Benzo[a]pyrene	BaP
	Benzo[a]anthracene	BaA		Indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene	InP
	Fluoranthene	Fla		Benzo[g, h, i]perylene	BghiP
	Pyrene	Py		Dibenzo[a, e]pyrene	DBaeP
	Benzo[c]phenanthrene	BcP	Dibenzo[a, l]pyrene	DBalP	
			Dibenzo[a, i]pyrene	DBaiP	
			Dibenzo[a, h]pyrene	DBahP	

PM_{2.5} は、ハイボリウムエアサンプラーに上流側から分粒装置(柴田科学製 PM_{2.5} 分粒装置)、PTFE ろ紙の順番で取り付け、流量 1000 L/min で 24 時間吸引した。採取後、ろ紙は冷凍庫に保存した。

(2) 土壌

土壌表面の草や石等を取り除き、移植ごてを使用し土壌を掘り取った。採取後、冷凍庫に保存した。

5 前処理方法

(1) 大気粉じんと PM_{2.5} 採取ろ紙

環境省の有害大気汚染物質測定マニュアル⁴⁾に準じて実施した。ろ紙を必要量分割し、共栓付試験管に入れ、ジクロロメタン 10 mL を加えて超音波抽出を 20 分間行った後、上澄み液を HPLC 用と GC/MS 用に各 4mL 分取した。

HPLC 用の抽出液は、窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、アセトニトリル 2 mL で再溶解した。その後、メンブレンフィルター(ADVANTEC 製 DISMIC 13HP020AN)でろ過し、HPLC 測定用試験液とした。

GC/MS 用の抽出液は、クリーンアップスパイク (Fluorene-d₁₀、Pyrene-d₁₀、Benzo[b]fluoranthene-d₁₂、Benzo[a]pyrene-d₁₂、Benzo[g, h, i]perylene-d₁₂) 各 20 ng を添加した後、脱水(Waters 製 Sep-Pak Plus DRY)しメンブレンフィルター(ADVANTEC 製 DISMIC 13HP020AN)による処理を行い、窒素気流下で乾固直前まで濃縮した。その後、ヘキサン 1 mL

で再溶解し、シリンジスパイク（HCB-¹³C₆）20 ng を添加して GC/MS 測定用試験液とした。

(2) 土壌

宮脇らが報告している緊急時環境調査を想定した土壌および底質中有機汚染物質の迅速スクリーニング法⁵⁾に準じて前処理した。

(3) 発生源試料

必要量の発生源試料を共栓付試験管に入れ、ジクロロメタン 10 mL を加えて超音波抽出を 20 分間行った後、上澄み液を HPLC 用と GC/MS 用に試料濃度を勘案して分取した。

HPLC 用の抽出液は、窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、アセトニトリルで再溶解した。その後、メンブレンフィルター（ADVANTEC 製 DISMIC 13HP020AN）でろ過し HPLC 測定用試験液とした。

GC/MS 用の抽出液は、クリーンアップスパイク各 20 ng を添加した後、脱水（Waters 製 Sep-Pak Plus DRY）しメンブレンフィルター（ADVANTEC 製 DISMIC 13HP020AN）による処理を行い、窒素気流下で乾固直前まで濃縮した。その後、ヘキサン 1 mL で再溶解し、シリンジスパイク（HCB-¹³C₆）20 ng を添加して GC/MS 測定用試験液とした。

6 測定条件

HPLC と GC/MS を使用して測定を行った。分離が明瞭でない化合物は、分離が良好であった測定機器の結果で相互に補完した。

(1) HPLC 測定条件

HPLC-蛍光法で分析を行った。測定条件を表 2、蛍光検出器の測定波長条件を表 3 に示す。

励起波長と蛍光波長は 4ch のタイムプログラムで、切り替えながら測定を行った。

(2) GC/MS 測定条件

GC/MS で分析を行った。測定条件を表 4、モニターイオンを表 5 に示す。

表 2 HPLC 条件

使用機種	Waters ACQUITY UPLC H-class with Waters ACQUITY FLR		
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 2.1×100mm 1.7 μm		
流量	0.4 mL/min		
移動相	A : 水	B : アセトニトリル	
	0-8min	A:B=40:60	
	8-15min	A:B=40:60~A:B=0:100	
	15-20min	A:B=0:100	
	20- min	A:B=40:60	
温度	カラム 50 °C、オートサンプリング 10 °C		
注入量	3 μL		

表 3 蛍光検出器の検出波長

ChA (min)	励起 (nm)	蛍光 (nm)	物質名	ChB (min)	励起 (nm)	蛍光 (nm)	物質名
0~	260	350	Fle、Ace、Phe	0~	260	420	Ant
4.5~	265	380	Chry	5.5~	275	430	BaA
8.0~	330	380	BeP				
10.5~	285	400	DBaHA				

ChC (min)	励起 (nm)	蛍光 (nm)	物質名	ChD (min)	励起 (nm)	蛍光 (nm)	物質名
0~	260	440	Fla	0~	320	390	Py
7.0~	315	510	BjF	7.5~	365	410	BbF、BkF、BaP
12.0~	370	415	DBaeP	12.5~	310	450	DBaIP

表 4 GC/MS 条件

使用機種	GC (Agilent 7890A) / MS (Agilent 5975C)
使用カラム	ZB-PAH-CT (40m×0.18mm×0.14μm)
試料導入方法	スプリットレス
	パージ時間: 0.8min パージ流量: 30mL/min
カラム温度	45°C (0.8min) - 45°C/min - 200°C (0min) - 3°C/min - 265°C (5min) - 1°C/min - 270°C (0min) - 10°C/min - 320°C (15min)
注入口温度	320°C
試料注入量	0.5μL
キャリアガス流量	1.2mL/min (He)
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	280°C
四重極温度	180°C
イオン化電圧	70eV

表 5 GC/MS モニターイオン

環数	物質名	定量イオン	確認イオン	環数	物質名	定量イオン	確認イオン
シリンジバイク	HCB- ¹³ C ₆	290		5	BeP	202	101
3	Fle	166	82	5	DBahA	278	139
	Acy	152	76		BjF	252	126
	Ace	157	76		BbF	252	126
	Phe	178	152		BkF	252	126
	Ant	178	152		BaP	252	126
	Fle-d ₁₀	176			BbF-d ₁₂	264	
4	Chry	228	114		BaP-d ₁₂	264	
	BaA	252	126	6	InP	276	138
	Fla	202	101		BghiP	276	138
	Py	202	101		DBaeP	302	151
	BcP	228	114		DBaIP	302	151
	Py-d ₁₀	212			DBaiP	302	151
			DBahP				
			BghiP-d ₁₂	288			

7 測定結果の取扱い

検出下限値未満の値は 0 とし、結果の考察を行った。

結果と考察

1 PAHs 各物質の濃度

PAHs22 物質の合計量を図 3 に示す。岩国では 0.060~5.0 ng/m³(平均 1.4 ng/m³)、周南では 0.048~5.7 ng/m³(平均 1.5 ng/m³)、宇部では 0.027~10 ng/m³(平均 2.6 ng/m³)、山口では 0.023~3.8 ng/m³(平均 1.2 ng/m³)で観測された。環境省の R2 年度有害大気汚染物質モニタリング調査で測定されている PAHs⁶⁻⁷⁾について、本調査の値と比較したところ、同程度もしくは本調査が

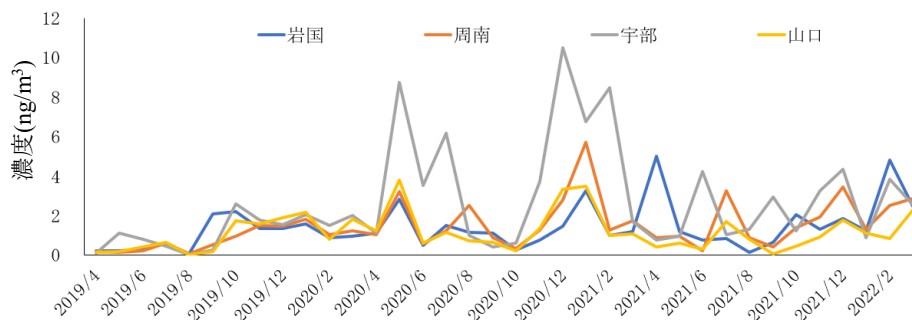


図 3 PAHs22 物質の合計濃度量

若干低濃度であった(表 6)。

調査した 4 地点のうち高濃度の観測が多かった宇部について、濃度変動と組成比を図 4 に示す。PAHs22 物質の合計濃度の季節変動は、夏季に低下し、冬季に増加する傾向があった。組成比の季節変動は、3 員環と 4 員環の PAHs が夏季に低下し、冬季に増加する傾向を示した。これは、二宮ら⁸⁾が報告した PAHs12 物質の愛媛県の季節変動と同様であった。Simik⁹⁾らは PAHs のガスと粒子間の分配について、各 PAHs の蒸気圧及び粒子中の有機物に依存すると報告している。そのため、高温時は PAHs がガス状で存在しやすくなるが、蒸気圧が大きい 3 員環と 4 員環が顕著で、このような季節変動を示したと考える。

表 6 全国調査結果との比較

環数	物質名	全国 (R2 年度)		山口県	
		最小値	最大値	最小値	最大値
4	Chry	0.0071	3.6	0.00075	0.85
5	BeP	0.011	4.2	<0.0025	0.79
	DBahA	0.0016	0.47	<0.00033	0.33
	BjF	<0.006	2.2	<0.0018	0.56
	BbF	0.014	4.9	<0.0023	1.2
	BkF	0.0037	1.9	0.0012	0.45
	BaP	0.0081	3.1	0.0025	0.92
	6	InP	0.015	3.2	0.0016
DBaeP		<0.0013	0.67	<0.0018	0.18
DBaIP		<0.0008	0.031	-	<0.0034
DBaiP		<0.0005	0.36	<0.0042	0.074
DBahP		<0.00026	0.11	-	<0.0023

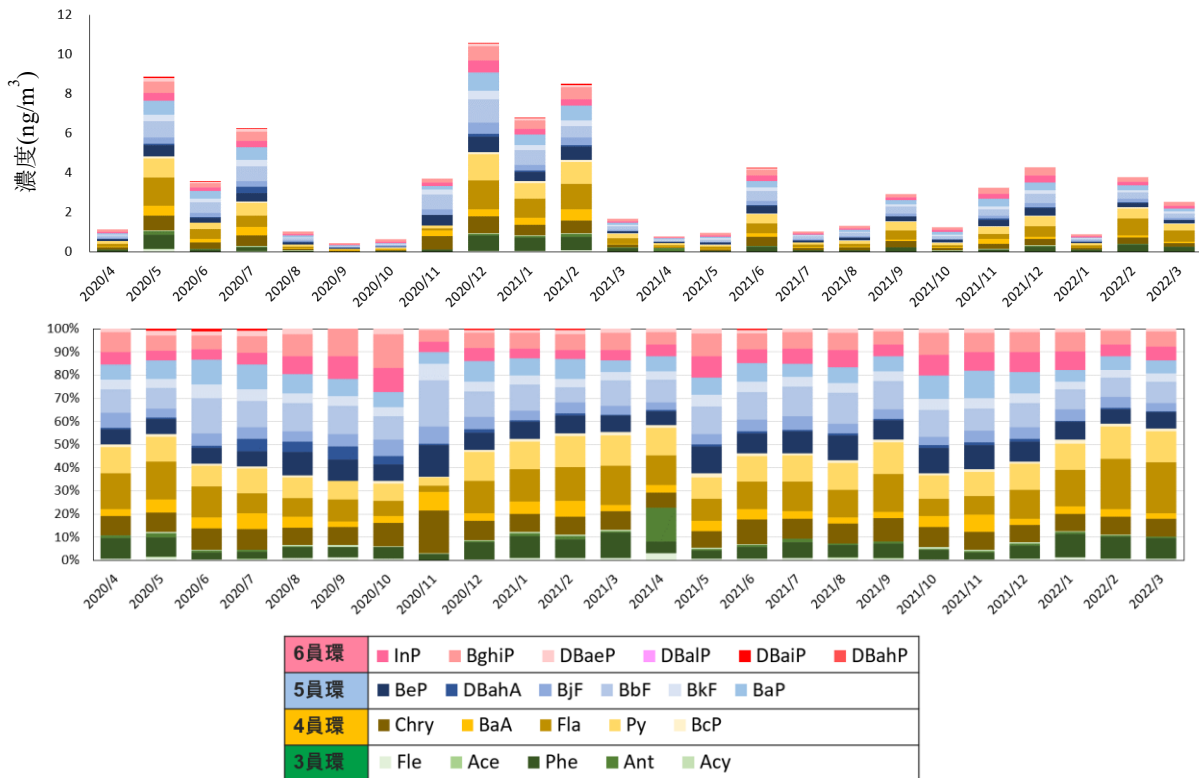


図 4 宇部における PAHs22 物質の濃度変動(上)と組成比(下)

2 発生源推定(長距離輸送の可能性 BaP/BeP 比)

発生源を推定するため、BaP/BeP 比を算出した。これは、気塊のエイジングを推定する指標として用いられている。BaP と BeP は発生源からほぼ 1:1 で排出される。その後、光化学的分解反応の反応性の違いから、発生源に近いと比が 1 もしくはそれ以上の値、発生源から長距離輸送され時間経過が大きいと 0 に近づくとされている。そこで、調査地点毎の平均 BaP/BeP 比を算出したところ、表 7 のとおり 0.85~0.92 であった。

また、大陸からの越境汚染が予測される時期に山口で採取した試料のうち、福岡管区気象台で黄砂が観測され、大陸から明確に大気中の越境が判断できた 13 試料について、平均 BaP/BeP 比を算出したところ 0.77 であった。県内 4 地点の比が黄砂時の山口の比より大きかったことから、県内 4 地点で観測された PAHs は、大陸からの越境汚染より地域汚染の影響が大きいと推測される。

なお、小川ら¹⁰⁾は、近傍の汚染がほとんどないと考えられる沖縄県辺戸と長崎県福江で調査を行い、それぞれ 0.63 と 0.73 と報告しており、この報告値からも、県内 4 地点の PAHs は大陸からの越境汚染より地域汚染の寄与が大きいと思われる。

表 7 BaP/BeP 比

調査地点	BaP/BeP 比
岩国	0.92
周南	0.86
宇部	0.85
山口	0.85
山口(黄砂時)	0.77
沖縄県辺戸	0.63
長崎県福江島	0.73

3 発生源推定(土壌抽出物の組成比)

発生源を推定するため、土壌中の PAHs を調査した。土壌中の PAHs の組成比を図 5(左図)に示す。3 員環と 4 員環で PAHs 22 物質の約 5 割を占めており、全地点の組成比は類似していた。

次に PAHs の主な発生源に対し表 8 の試料をサンプリングし、PAHs の組成比を算出したのが図 5(右図)である。発生源のうち、自動車が発生源と考えられるトンネル粉じん、ディーゼル車とガソリン車のスパレスター付着物の組成比を比較すると、ディーゼル車とガソリン車のスパレスター付着物はトンネル粉じんと比較し 3 員環の割合が大きく、それぞれ 42 %、56 %であった。石炭、重油やたばこの煙の組成比も、3 員環の割合が高く、特に石炭と A 重油は 3 員環の割合が 72 %、87 %であった。石炭燃焼や木材燃焼のすすは、5 員環と 6 員環の占める割合が比較的高かった。また、他の試料ではほぼ確認できなかった DBaiP と DBahP が石炭燃焼のすすから検出された。

土壌と発生源試料の組成比から、際立って支配的な発生源を確定できなかったが、土壌と石炭燃焼のすすで DBaiP と DBahP を検出したことから、PAHs の発生源として石炭燃焼が影響しており、自動車から排出される粒子状物質等も複合的に影響していると推測される。

表 8 発生源と試料

発生源	試料
自動車	ディーゼル車とガソリン車のスパレスター付着物 トンネル粉じん(n=2)
火力発電所	石炭燃焼のすす(n=2)、石炭
石油プラントおよび石油燃焼プラント	A 重油、C 重油
石油精製施設	
たばこ	たばこの煙
バイオマスの不完全燃焼	木材燃焼のすす

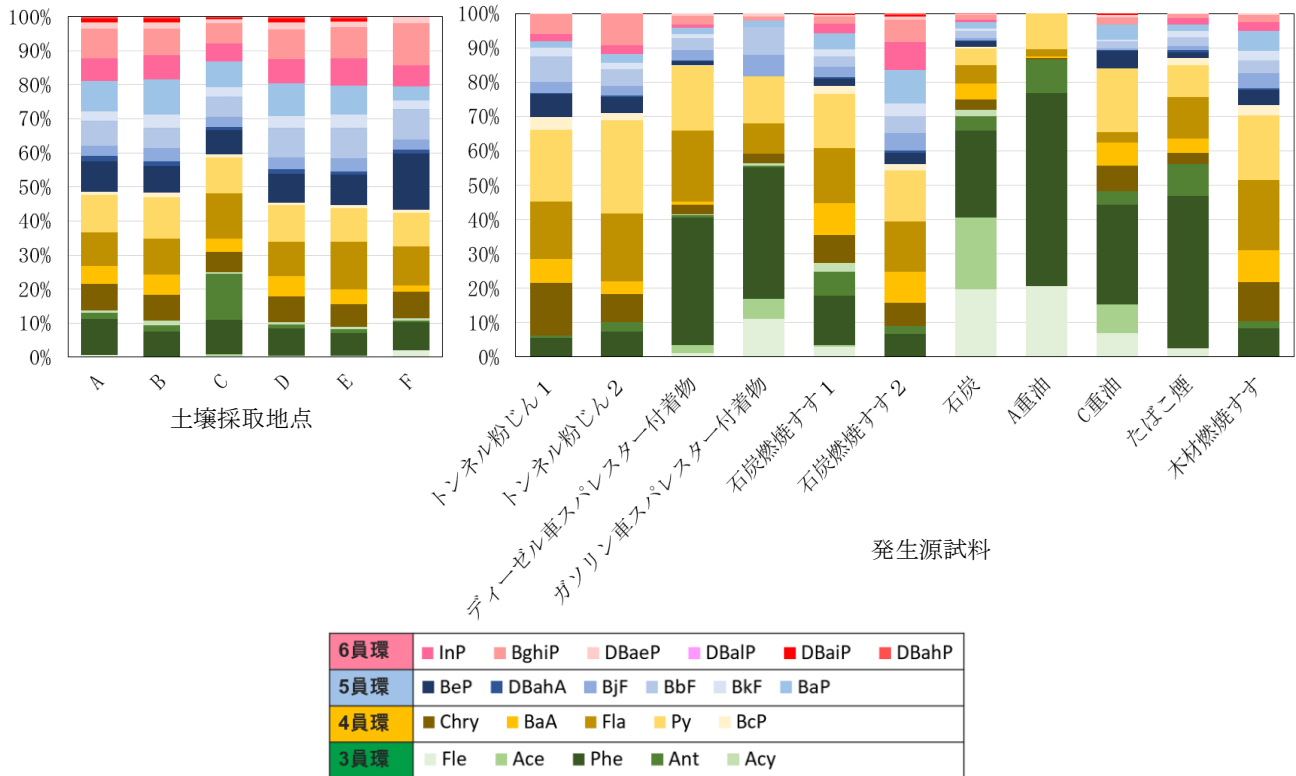


図 5 土壌の組成比(左)と発生源試料の組成比(右)

4 PM_{2.5} への偏在率

PM_{2.5} は人の呼吸器や循環器への影響が心配されるため、山口において大気粉じんの採取と合わせて PM_{2.5} 中の濃度調査を実施した。偏在率を、偏在率(%) = (PM_{2.5} 中の PAHs 濃度) / (大気粉じん中の PAHs 濃度) × 100 で算出した。環数毎に、採取時期で暖候期(6~10月)と寒候期(1~5月、11、12月)の偏在率を表9に示す。

本調査の偏在率は、暖候期 66%、寒候期 85%で、寒候期に PM_{2.5} 側に偏在率が高かった。本調査の PAHs の対象物質数が 22 物質であるのに対し、河本ら¹¹⁾の先行研究では 9 物質であるため単純に比較はできないが、石川県西二又で暖候期約 70%、寒候期約 80%という報告値と本調査の値は同程度であった。

なお、環数毎の偏在率を比較すると、暖候期、寒候期ともに環数が大きくなると偏在率が高くなる傾向があった。

表 9 PAHs 偏在率(%)

環数	暖候期(6~10月)	寒候期(1~5、11、12月)	平均
3員環	55	76	67
4員環	58	82	71
5員環	70	89	80
6員環	71	89	81
合計	66	85	76

5 TEQ

PAHs の毒性の強弱を、毒性等価係数(TEF)と実測濃度を乗じて物質毎に合計した量を毒性等量(TEQ)として総合的に PAHs の毒性を試算した。試算に用いた PAHs は、TEF が Nisbet and LaGoy¹²⁾

によって報告されている 15 物質とした(表 10)。

本調査の TEQ は、表 11 のとおり、0.18~0.44 ng-TEQ/m³であった。河本ら¹¹⁾の先行研究である PAHs9 物質の石川県西二又の報告値と比較すると、同程度もしくは本調査の値が若干低濃度であった。

また、試算の結果 TEQ への寄与が高かった BaP と DBahA について、TEQ への寄与率を算出した(表 11)。BaP の寄与率は 35~41%、DBahA の寄与率は 43~48%で、両物質合計では、83~84%であった。DBahA は、表 6 のとおり他の PAHs と比較し環境中濃度がとりわけ高くはないが、TEF が大きいためこのような結果となったと考える。

表 10 PAHs の TEF

環数	物質名	TEF	環数	物質名	TEF
3	Fle	0.001	5	BeP	-
	Acy	0.001		DBahA	5
	Ace	0.001		BjF	-
	Phe	0.001		BbF	0.1
	Ant	0.01		BkF	0.1
4	Chry	0.01	BaP	1	
	BaA	0.1	6	InP	0.1
	Fla	0.001		BghiP	0.01
	Py	0.001		DBaeP	-
	BcP	-		DBalP	-
		DBaiP		-	
			DBahP	-	

表 11 TEQ 換算 PAHs 濃度と寄与率

調査地点	TEQ 換算 PAHs 濃度		BaP	DBahA	BaP+DBahA
	(ng-TEQ/m ³)		TEQ 寄与率 (%)	TEQ 寄与率 (%)	TEQ 寄与率 (%)
岩国	0.24		41	43	84
周南	0.23		39	45	84
宇部	0.44		36	48	84
山口	0.18		35	48	83
石川県西二又	暖候期	0.35			81
	寒候期	0.78			75

まとめ

- 1 PAHs22 物質について、県内 4 地点で環境調査を実施した。岩国では 0.060~5.0 ng/m³(平均 1.4 ng/m³)、周南では 0.048~5.7 ng/m³(平均 1.5 ng/m³)、宇部では 0.027~10 ng/m³(平均 2.6 ng/m³)、山口では 0.023~3.8 ng/m³(平均 1.2 ng/m³)で観測された。
- 2 宇部の PAHs22 物質の合計濃度の季節変動は、夏季に低下し、冬季に増加する傾向があった。組成比の季節変動は、3 員環と 4 員環の PAHs が夏季に低下し、冬季に増加する傾向を示した。
- 3 長距離輸送の可能性を BaP/BeP 比から検討した結果、県内で観測された PAHs は、大陸からの越境汚染より地域汚染の寄与が大きいと推測された。
- 4 土壌抽出物から、際立って支配的な PAHs の発生源を確定できなかった。しかし、土壌と石炭燃焼のすすで DBaiP と DBahP を検出したことから、PAHs の発生源として石炭燃焼が影響しており、自動車から排出される粒子状物質等の影響も無視できない複合汚染であると推測された。
- 5 PM_{2.5} への偏在率は、暖候期 66%寒候期 85%で、寒候期に PM_{2.5} 側に偏在率が高かった。
- 6 PAHs15 物質の TEQ は 0.18~0.44 ng-TEQ/m³で、TEQ への寄与率は BaP と DBahA が高かった。
- 7 PAHs はガスと粒子の状態が存在しており、季節変動や PM_{2.5} への偏在率は気温の影響を受けていると考える。本調査では粒子状の PAHs を対象としたが、今後ガス状の PAHs を含めた環境濃度の把握が望まれる。

参考文献

- 1) IARC: Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Supplement 7, Lyon, 1987
- 2) WHO/IPCS: Selected non-heterocyclic Polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202, Geneva, 1998
- 3) WHO: Air quality guidelines for Europe: second edition, WHO Regional Publications, European series No.91, Copenhagen, 2000
- 4) 環境省: 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル、排出ガス中の POPs の測定方法マニュアル、排出ガス中の PAHs の測定方法マニュアル（平成 31 年 3 月改訂）
- 5) 宮脇崇ほか: 緊急時環境調査を想定した土壌および底質中有機汚染物質の迅速スクリーニング法の開発, 第 26 回環境化学討論会（2017）
- 6) 環境省. 令和 2 年度 大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告）, <https://www.env.go.jp/content/900403656.pdf>,（参照 2022-06-29）
- 7) 環境省. 令和 2 年度 大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果）資料編, <https://www.env.go.jp/content/900396298.pdf>,（参照 2022-06-29）
- 8) 二宮久, 藤田慎二郎, 宇野克之, 泉喜子, 青木平八郎, 高橋真, 田辺信介: 愛媛県における大気エアロゾル中多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の濃度レベル, 変動の特徴とその起源, 環境化学, vol. 18, 1, 29~42 (2008)
- 9) Simcik, M.F., Frantz, T.P., Zhang, H. and Eisenreich, S.L.: Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. Environ. Sci. Technol., 32, 251-257 (1998)
- 10) 小川佳美, 兼保直樹, 佐藤圭, 高見昭憲, 林政彦, 原圭一郎, 畠山史郎: 長距離輸送された多環芳香族炭化水素と n-アルカン - 2009 年春季および秋季の沖縄辺戸岬, 福江島, 福岡での測定から -, 大気環境学会誌, vol. 47, 1, 18~25 (2012)
- 11) 河本公威, 牧野雅英, 加藤真美, 宮田明子, 太田聡, 初瀬裕, 柿本均: 石川県内で採取された PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素類の濃度変動について, 全国環境研会誌, vol. 43, 4, 188~196 (2018)
- 12) Nisbet, I., C., T., LaGoy, P., K.: Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300 (1992)

