

大気・降水中に含まれる 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の測定とその挙動

大浦 孝祐¹⁾, 村山 等²⁾, 家合 浩明²⁾, 狩野 直樹³⁾, 今泉 洋³⁾

¹⁾新潟大学大学院自然科学研究科 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050)

²⁾新潟県保健環境科学研究所 (〒950-2144 新潟県新潟市西区曾和314-1)

³⁾新潟大学工学部 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050)

[平成18年12月11日受理]

Determination and the Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Air and in Precipitation

Kousuke OURA¹⁾, Hitoshi MURAYAMA²⁾, Hiroaki YAGOH²⁾,
Naoki KANO³⁾ and Hiroshi IMAIZUMI³⁾

¹⁾Graduate School of Science and Technology, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-nocho, Nishi, Niigata, Niigata 950-2181)

²⁾Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science
(314-1 Sowa, Nishi, Niigata, Niigata 950-2144)

³⁾Faculty of Engineering, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-nocho, Nishi, Niigata, Niigata 950-2181)

[Received December 11, 2006]

Summary

Atmospheric and precipitation samples were taken at Niigata site (urban region which is in Niigata-city) and at Kasabori site (mountains area which is in Sanjou-city) in Niigata Prefecture during the period from August, 2005 to May, 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) of 19 substances were determined by using the pressurized liquid extraction (PLE) method and GC-MS to investigate the behavior of PAHs. New collection method of combining Quartz fiber filter paper (QFP), ENVI-C18 disk (C18) and Active carbon fiber filter paper (ACFP) was employed for collecting atmospheric PAHs in this work.

The following matters have been mainly clarified from this work. (1) The atmospheric PAHs having more than 5 rings were collected by QFP for 89.8~100 %, the PAHs having 4 rings were collected by C18 for 58.0~72.3 %, and the PAHs having 3 rings were by ACFP for 41.6~73.6 % (though low recovery of PAHs having 3 rings in winter). (2) The annual average concentration of PAHs is 21 ng/m³ at the urban region and 9.9 ng/m³ at the mountains area. In winter and spring, similar concentration level of total PAHs were found between at the urban region and at the mountains area. On the other hand, in summer and autumn, the concentration of total PAHs at the urban region is 4~6 times larger than that at the mountains area. (3) PAHs amounts in precipitation increased in winter at the mountains area. (4) The PAHs composition ratio in precipitation showed two composition patterns (i.e. in case of (1)

summer and autumn, (II) winter and spring) at 2 sites in Niigata Prefecture. (5) Both the concentrations of PAHs in air and those in precipitation increased in winter, but no clear correlation was observed between them by correlation analysis.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), Atmospheric and precipitation samples, Niigata Prefecture, GC-MS

1. はじめに

生活レベルの向上や産業活動の発展に伴い、自然界には種々の化学物質の量が増大し、それに伴ってさまざまな副生成物も非意図的に生成される。これらの化学物質の環境中における挙動や人体及び生物に与える影響を調査することは、環境保全の観点からも緊急かつ重要な課題である。本研究では、これらの化学物質のうち多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を取り上げ、環境中の挙動について調査した。

ベンゾ[a]ピレン (BaP) などに代表される PAHs は、エネルギー消費による不完全燃焼などによって多量に空气中に排出される^{1,2)}。その中にはベンゼン環が4～6環縮合した構造を持つ PAHs を中心に発がん性や変異原性を示すものが多い²⁻⁹⁾。また2～3環系の PAHs には、それ自身は発がん性や変異原性を示さないものが多いが、工業的に生産されることから、空气中に高濃度で存在する可能性が高く、光化学反応により変異原性物質に変化する可能性もある^{4,5)}。

PAHs は大気や降水からも検出され、長時間暴露による健康影響が懸念されているため、近年においても、アジア諸国 (日本、中国、台湾、インド等) をはじめヨーロッパ、北米 (アメリカ合衆国、カナダ)、南米 (ブラジル、チリ等)、オーストラリアなど国内外で盛んに研究が行われている⁶⁻²⁰⁾。

本研究における採取地点である新潟県は、日本海に面しており、大陸からの物質輸送や季節風の影響を受け、降雪量も多いなど独特の気候を有している。また県境のほとんどは山々に囲まれ、日本でも有数の豪雪地帯であるうえ、本州の大陸側に直線距離約70kmに離島の佐渡を有し、大陸側と本州側との両方の影響を把握できるなど地理的に特異な環境にあるため、環境動態の研究対象として関心もたれる地域である。このため、本地域における PAHs 研究の系統的な追跡は、大気環境中の汚染物質等の動態に関して、新たな知見が得られるものと期待される。

積雪地域の他の研究例として、奥川ら²²⁻²⁴⁾による富山県での調査例がある。これらの研究により、降下物中の PAHs 濃度は冬高夏低の傾向にあり、冬季における化石燃料消費量の増加と東アジア諸国からの長距離輸送すな

わち越境汚染の可能性の示唆、夏季における PAHs の光変換による減少の可能性などが指摘されている。さらに、降水中の懸濁態および溶存態 PAHs を比較し、懸濁態 PAHs 濃度が懸濁性物質質量 (SS) 濃度に対応した変化を示すのに対し、溶存態 PAHs 濃度が時間の経過とともに減少する点、PAHs 組成は、懸濁態は4～5環式、溶存態では2～3環のものが多い点などに言及している。

本研究では、上記の富山県の降下物中の PAHs 研究例をふまえ、積雪地域における PAHs 濃度の季節変動の概要や各季節間の相違について、特に大気試料により重点を置いた形で把握することをめざして調査を行った。ただし、大気中の有害物質の分析を対象とする場合、降下物は大気中の有害物質を除去するプロセスとして重要であるという観点から、大気と降水の両方を対象にした。

大気と降下物を同時測定した調査例として、ハンガリーにおける例 (June-Soo Park et al.,²⁵⁾) やアメリカ合衆国における例 (G. Kiss et al.,²⁶⁾) があり、それぞれ「ハンガリーの Balaton 湖周辺の降水における3～6環 PAHs の季節との平均濃度は、夏季では1～54ng/l、冬季では3～350ng/l である一方、大気エアロゾル中では、春夏秋冬それぞれ、4～880、4～300、11～1050、36～5000pg/m³である。」および「アメリカの Texas 州の Galveston 湾の堆積 PAHs 濃度は、大気中では4～161ng/m³ (夏冬の37～161ng/m³に対し、春秋は4～34ng/m³と低濃度) である一方、降雨中では50～312ng/l である。」という知見が得られている。

さらに本研究における大気の捕集方法として、以前に著者らが用いた石英繊維ろ紙と活性炭素繊維ろ紙を用いる方法²⁷⁾よりもさらに4環における PAHs 捕集効率を向上させるため、石英繊維ろ紙と Empore C18を用いた捕集方法²⁸⁾を参考にして、石英繊維ろ紙と活性炭素繊維ろ紙に ENVI-C18Disk (SUPELCO 製) を加えた新たな捕集法を検討した。

以上のように、本研究では大気において3種類のろ紙を使用した新たな採取方法を用いて、地域特性のある新潟県内の大気・降水に含まれる PAHs 濃度の測定を行い、その挙動を検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点として、新潟県内でも人為的汚染が多いと考えられる“新潟”と人為的汚染が比較的少ないと思われる“笠堀”の2地点を選定した。“新潟”(新潟県保健環境科学研究所, 標高5 m)は新潟県内でも一番人口の多く、旧新潟市西部の郊外に位置し、その周辺には新潟西バイパスが通っている(平日昼間12時間交通量68,000台)。一方,“笠堀”(新潟県三条市三条地域振興局地域整備部ダム管理課(笠堀分室), 標高190m)は新潟県内でも人口の比較的少なく、新潟県の南東部、新潟県と福島県の県境にある旧下田村の笠堀ダムに位置し,“新潟”から約50kmの距離にある。その周辺は田畑と森林に囲まれた山間部である。

調査期間は2地点とも2005年8月~2006年5月までである。ここで本研究においては、2005年8月22日から9月20日を夏季、2005年10月17日から11月21日を秋季、2006年1月16日から2月20日を冬季、2006年4月10日から5月15日を春季とし、各季節とも大気・降下物の捕集を5週間行った。

2.2 試料及び試薬

本研究において調査対象物質としたPAHsは19物質であり、次のとおりである。

3-rings: Acenaphthylene (AcPy), Acenaphthene (Acp), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Anth)

4-rings: Fluoranthene (Fluor), Pyrene (Pyr), Benzantracene (BaA), Chrysene (Chr), Triphenylene (Tph),

5-rings: Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(j)fluoranthene (BjF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Benzo(e)pyrene (BeP),

Dibenz(ah)anthracene (DBahA), Dibenz(ac)anthracene (DBacA),

6-rings: Benzo(ghi)perylene (BghiP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP)

これらの標準物質は東京化成工業(株)、シグマアルドリッチ(株)及び関東試薬(株)により購入した。また、前処理と測定に使用した溶媒は、関東化学または和光純薬製の残留農薬分析用ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、ダイオキシン分析用アセトン、トルエンである。安定同位体で標識した標準物質(1,000ppm)はCambridge Isotope Laboratoriesから購入した。

2.3 捕集方法

大気におけるPAHsの捕集には、Pallflex製石英繊維ろ紙2500QAT-UP(QFP)、SUPELCO製ENVI-C18Disk(C18)及び東洋紡績製活性炭繊維ろ紙KFペーパーP175(ACFP)を用いた。QFP及びACFPについては47mmφに裁断した。C18及びACFPは、トルエン及びアセトンによりそれぞれ7時間及び3時間ソックスレー抽出して精製した。精製したC18及びACFPは加温しながら減圧乾燥して溶媒を除去し、その後使用するまで常温常圧でシリカゲル含有デシケータ中に密封保管した。PAHsの捕集は、Fig.1に示すように、QFPを1枚、C18を1枚及

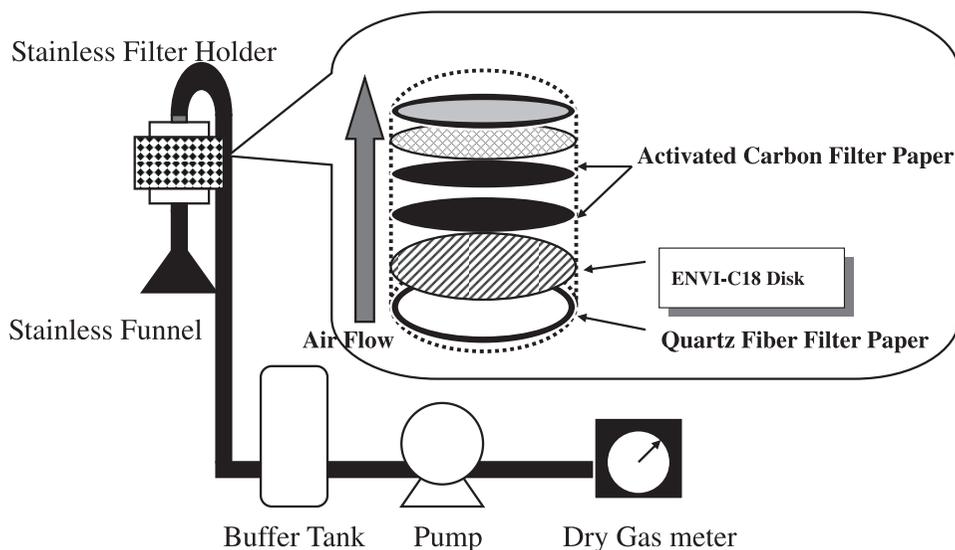


Fig. 1 Collection method of atmospheric PAHs

びACFPを2枚重ねてアドバンテック製ステンレス製フィルターホルダーに装着し、真空機工製ダイヤフラムポンプを用い毎分5~10ℓの流量で大気を吸引する方法で行った。試料採取は3.5日毎に行い、1週間分(2回分)を1試料とした。吸引量は1週間分で約100m³とした。

降下物におけるPAHsの捕集には、デポジットゲージ法²⁹⁾を用いた。“新潟”では直径50cmのステンレス製ロートのついた褐色ビン(20ℓ)を2個使用した。“笠堀”では、直径40cmのサーモヒーター付きステンレス製ロートのついた褐色ビン(20ℓ)を1個使用した。降下物試料については1週間連続してサンプリングしたものを1試料とした。捕集した降下物試料約6ℓは、予め常温でアセトン15mℓを1回、その後メタノール15mℓを2回でコンディショニングしたガラス繊維フィルター(GFP, 90mmφ)と3M製Empore C18FFディスク(C18FF, 90mmφ)とを用いて200mℓ/minでろ過した。ろ過後のGFPとC18FFを常温暗室で2日乾燥した。

2. 4 試料の前処理

捕集に使用したQFP, C18, ACFP, GFP, C18FFは前処理を行うまで10mℓの遠心管に入れ冷蔵庫(5℃)で密封保管した。各試料のPAHs抽出には、ダイオネクス製高速溶媒抽出装置(ASE200, ASE300)を用いて、トルエン(150℃)及びアセトン溶媒(80℃)により1500psiで5分間3回抽出した。捕集に使用したそれぞれのろ紙に、安定同位体で標識した標準物質(クリーンアップスパイク)²D-AcPy, ²D-Acp, ²D-Flu, ²D-Phe, ²D-Anth, ²D-Fluor, ²D-Pyr, ²D-BaA, ²D-Chr, ²D-Tph, ²D-BbF, ²D-BbF, ²D-BaP, ²D-BeP, ²D-DBaC, ²D-BghiP, ²D-IcdPを各1ppm含む混合溶液を10μℓ添加した後、C18FFは33mℓセルを用いてアセトンにより80℃で3回抽出した。その他のろ紙はそれぞれ11mℓセルを用いてトルエンにより150℃で3回抽出した。抽出液(アセトン約100mℓ, トルエン約40mℓ)をロータリーエバポレーターで0.5mℓまで濃縮したのち、予めジクロロメタン10mℓを流してコンディショニングしたセップパックプラスフロリジル(910mg, ウォーターズ製)に移し、ジクロロメタン10mℓで溶出した。溶出液に0.5%ポリエチレングリコールアセトン溶液2μℓを添加した後、窒素吹き付けにより乾固寸前まで濃縮した。これにクリーンアップスパイクの回収率を求めるための内標準物質(シリンジスパイク)として9-プロモアントラセン20ppmトルエン溶液2μℓを加え、その後トルエンで100μℓにメスアップしてGC/MS測定溶液とした。

2. 5 定量

PAHsの定量には、ヒューレットパッカード社製ガス

クロマトグラフGC5890を搭載した日本電子製ガスクロマトグラフ質量分析計SX102Aを用いた。分析カラムにはアジレント製DB-5ms(長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μm)を使用した。注入口温度は300℃とし、カラムオープン温度は1分間保持後、毎分10℃で330℃まで昇温させ、その後2分間保持させた。カラム流速は毎分1mℓ(ヘリウム)とした。質量分析計でのイオン化電流は300μA, 加速電圧は10kVとし、質量分解能5,000でのPFKを用いたロックマスによるSIM測定を行った。定量にはクリーンアップスパイクによる内標準法とし、内標準がないPAHについては保持時間の近い内標準を用いて定量を行った。物質の同定には、定量イオンを測定し、標準物質との同位体比に差がないことを確認した。なお、クリーンアップスパイクの回収率はいずれも80%以上であった。

3. 結果と考察

3. 1 大気中PAHsの捕集方法の検討

PAHsは光及び酸素、オゾンなどによって捕集効率が低下することが報告されている³⁰⁻³³⁾。近年ハイボリュームサンプラーを用いた短時間での大量の捕集方法が一般的であるが、実験装置の設置場所や電源の確保などの面で問題がある。そこで本研究では、捕集に時間がかかるものの実験の簡易性に優れたローボリュームサンプラーを用いた方法を採用した。

本研究では、PAHsの捕集による回収率を把握するため、まず予備実験として“新潟”において同期間、同条件のもとで、下記に示す3種類の方法でサンプリングを行った。その際の相対的な回収率をFig. 2に示す。

一日毎にろ紙を変え2週間で14回サンプリングしたものを((A)法)、三日半毎にろ紙を変え2週間で4回サンプリングしたものを((B)法)、一度もろ紙を変えないで2週間連続してサンプリングしたものを((C)法)として捕集した。ここでは(A)法を分解のない状態(100%)と仮定して、それぞれを比較した。(B)法は(A)法に比べ、各物質で92~58%回収され、全体では77%の回収率であった。(C)法は(A)法に比べ、各物質で61~23%回収され、全体では42%の回収率であった。本測定法による検出限界を考慮すると、1検体一週間分のサンプリング期間が必要であり、一日ごとにサンプリングした方法が一番よい方法と考えられる。しかし、各地点で(A)法により年間を通してサンプリングをするのはコスト面からも困難なことから、実際のサンプリングにおいては適用可能な(B)法で行うことにした。

3. 2 ろ紙別の PAHs の捕集割合

本研究で使用した QFP, C18, ACFP はそれぞれ別々に抽出を行い, それぞれのろ紙における各 PAH の捕集割合を明らかにした。2004年の調査で QFP, ACFP を使ったところ, 3環においては ACFP, 5環においては QFP に捕集されやすい結果が得られた²⁷⁾。そこでその中

間の 4 環以上の PAHs を対象とした大気環境中 PAHs の捕集を目的として, 浦木らが用いた方法²⁸⁾を参考に C18 を加えた。Fig. 3 にろ紙別の PAHs の捕集割合の結果を季節毎に示す。各季節を通して C18 に 3 ~ 4 環 PAHs が高い割合で捕集された (3 環 PAHs 21.7 ~ 46.2%, 4 環 PAHs 58.0 ~ 72.3%)。また, 温度が低い冬には分子量の

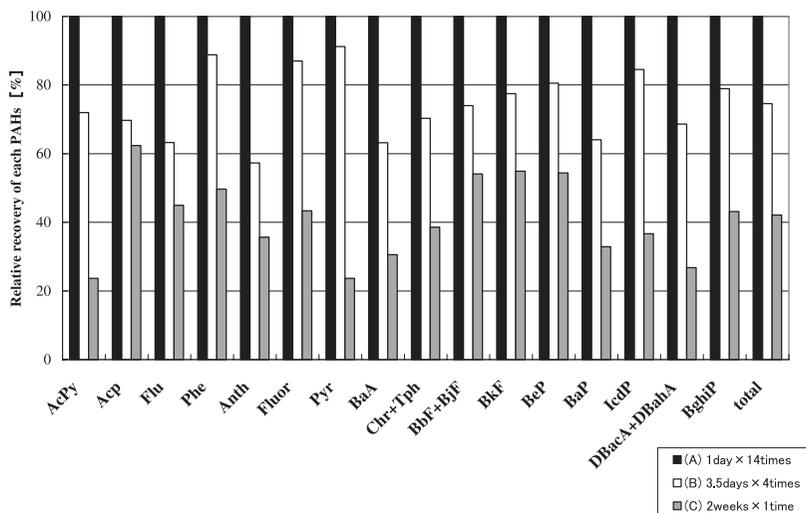
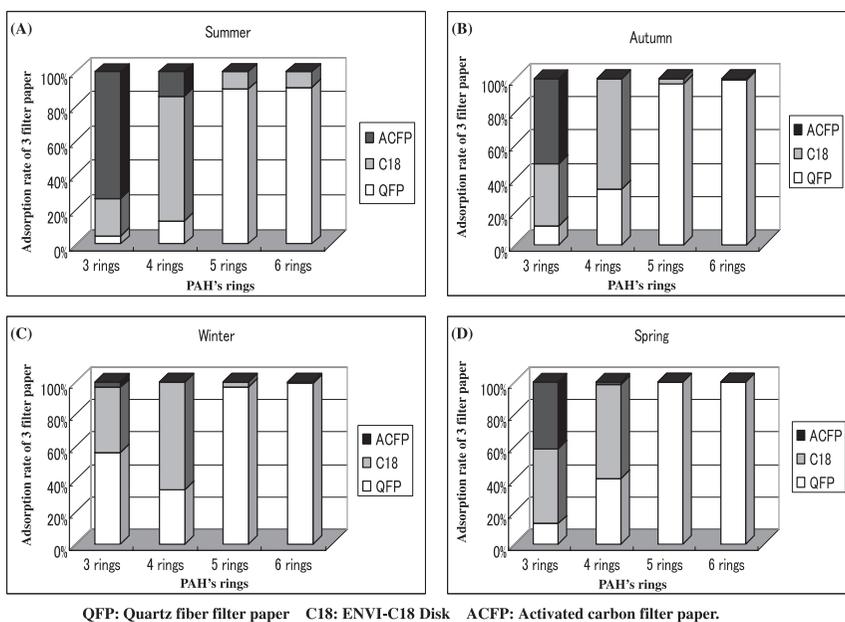


Fig. 2 Comparison of PAHs recovery with 3 sampling methods in air samples (The method (A) is assumed of 100 %.)



QFP: Quartz fiber filter paper C18: ENVI-C18 Disk ACFP: Activated carbon filter paper.

Fig. 3 The relative adsorption of atmospheric PAHs concentration collected with quartz fiber filter paper, ENVI-C18 Disk and activated carbon filter paper (A):Summer (B):Autumn (C):Winter (D):Spring

低いAcPy, Acp, Flu, Phe及びAnthなどの3環PAHsもQFP(56.6%)に捕集され、温度が高い夏には分子量の低い3環PAHsはQFP(4.7%)に捕集されず、C18(21.7%)及びACFP(73.6%)に捕集された。これは、分子量が低くガス状といわれる3環PAHsでも、温度が低い状態ではQFPにおいてもある程度捕集可能であることを示唆している。

3.3 大気中PAHsにおける“新潟”及び“笠堀”の季節変化

2地点の大気中PAHsの季節毎の平均濃度(average, ng/m³)とろ紙毎の検出限界をTable 1に示す。Table 1より、両地点のΣ19PAHsは冬季(“新潟”:28.4ng/m³, “笠堀”:25.3ng/m³)と春季(“新潟”:11.6ng/m³, “笠堀”:8.0ng/m³)においては比較的近い値を示したのに対し、夏季(“新潟”:25.1ng/m³, “笠堀”:4.3ng/m³)と秋季(“新潟”:23.0ng/m³, “笠堀”:5.0ng/m³)では4~6倍の大きな濃度差を示したことがわかる。2地点で見られた類似性や相違が、気象や発生源による可能性が大きいと考え、気象庁のデータ³⁰に基づき、調査期間における両地点の風向を検討した。

気象庁のデータ³⁰によると、本調査期間において“新潟”は夏季、秋季及び冬季の風向は主として南南西、春季には南南西の風に加え東風であった。“新潟”の南部は県内の内陸部にあたり、“新潟”から内陸に向かって多くの国道が通っている。夏季、秋季及び冬季においては、そこからの大気の流れによる濃度増加が考えられる。冬季に特に高濃度を示したのは、大気中での分解速

度の低下の他、中国大陸からの移流による影響が考えられる。また春季に相対的に低濃度を示したのは、風向(東風)から判断すると、日本海からの大気の流れなどが考えられる。

一方、“笠堀”では、調査期間において夏季で南南西と北西、秋季で南、冬季で南南西と西、春季で南南西と北西が主流であった³⁰。“笠堀”の大気は、この地点の地理的状況から見て、各季節ともに山間部からの下降気流の影響を受けていると考えられる。夏季と秋季において、“笠堀”では“新潟”より顕著に低濃度を示したのは、“新潟”のような国道からの大気の流れがないことが大きな要因の一つと推察される。ただし、冬季においては“新潟”と同様に高濃度を示したのは、冬季における大気中での分解速度の低下、気温の低下に伴うエネルギー消費量の増加、さらには中国大陸からの移流がこの地点にも影響したことも考えられる。

19PAHsの中でも検出濃度の高かったPAHはAcPy, Acp, Flu, Phe, Fluor及びPyrで、これらの6物質のΣ19PAHsに占める割合は“新潟”の夏季で94.4%、秋季で91.0%、冬季で89.3%及び春季で90.9%であった。“笠堀”の夏季では90.3%、秋季で84.0%、冬季で93.8%及び春季で92.9%であった。

3.4 大気中Benzo[a]pyrene濃度

Benzo[a]pyrene(BaP)はPAHsの中でも発癌性や変異原性を示し、さらに内分泌攪乱作用の疑いの強い物質であることから、有害大気汚染物質のうち、優先取り組み物質22成分の一つに指定されている。BaPの環境基準

Table 1 Seasonal average concentration of PAHs at 2 sites in Niigata Prefecture [ng/m³]

	Niigata (n=20)								Kasabori (n=20)								Detection limit		
	summer		autumn		winter		spring		summer		autumn		winter		spring		QFP	C18	ACFP
	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD			
AcPy	1.609	1.127	2.936	2.550	0.557	0.203	0.464	0.623	0.190	0.129	0.340	0.204	0.521	0.168	0.091	0.050	0.014	0.052	0.041
Acp	6.078	3.360	2.752	1.436	3.807	1.325	1.135	0.236	0.621	0.364	0.215	0.095	4.781	1.914	0.642	0.432	0.356	0.880	0.043
Flu	6.592	4.200	5.345	1.860	11.952	2.936	3.648	0.638	1.245	0.897	1.454	0.737	13.170	4.210	2.280	0.827	0.573	0.855	0.264
Phe	5.990	4.083	7.051	3.437	5.701	1.677	3.369	1.873	0.937	0.494	1.266	0.367	3.596	1.245	3.148	4.698	0.014	0.007	3.382
Anth	0.119	0.112	0.149	0.152	0.477	0.239	0.124	0.122	0.095	0.087	0.013	0.020	0.405	0.112	0.216	0.326	0.012	0.024	0.138
Fluor	2.554	1.334	1.993	0.649	2.378	0.210	1.342	0.535	0.661	0.661	0.589	0.188	1.245	0.290	0.708	0.777	0.006	0.009	0.692
Pyr	0.904	0.428	0.867	0.294	0.991	0.167	0.564	0.242	0.218	0.093	0.314	0.082	0.463	0.126	0.539	0.651	0.003	0.007	1.225
BaA	0.093	0.040	0.116	0.054	0.198	0.032	0.078	0.039	0.020	0.008	0.045	0.011	0.082	0.023	0.024	0.013	0.003	0.002	<0.001
Chr+Tph	0.208	0.118	0.233	0.089	0.351	0.039	0.153	0.070	0.046	0.024	0.075	0.004	0.173	0.040	0.056	0.044	0.001	0.001	<0.001
BjF+BbF	0.209	0.099	0.305	0.109	0.446	0.044	0.138	0.088	0.051	0.027	0.121	0.020	0.210	0.047	0.059	0.042	<0.001	<0.001	<0.001
BkF	0.085	0.040	0.229	0.077	0.184	0.027	0.055	0.036	0.025	0.010	0.123	0.027	0.081	0.037	0.023	0.016	<0.001	<0.001	<0.001
BeP	0.201	0.091	0.326	0.122	0.460	0.056	0.189	0.108	0.056	0.029	0.117	0.018	0.225	0.055	0.069	0.051	<0.001	<0.001	<0.001
BaP	0.122	0.051	0.203	0.086	0.269	0.063	0.103	0.048	0.034	0.015	0.118	0.105	0.125	0.027	0.044	0.027	<0.001	<0.001	<0.001
IcdP	0.138	0.056	0.179	0.084	0.248	0.036	0.087	0.056	0.033	0.014	0.066	0.007	0.102	0.032	0.031	0.021	<0.001	<0.001	<0.001
DB(ah)+ac)A	0.032	0.017	0.024	0.014	0.046	0.022	0.009	0.005	0.011	0.007	0.009	0.014	0.014	0.005	0.003	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
BghiP	0.191	0.073	0.311	0.123	0.372	0.051	0.117	0.070	0.047	0.022	0.111	0.015	0.152	0.041	0.040	0.025	<0.001	<0.001	<0.001
Σ19PAHs	25.1	13.8	23.0	8.8	28.4	5.8	11.6	3.8	4.3	2.5	5.0	0.7	25.3	7.2	8.0	6.1	-	-	-

SD: standard deviation

として、欧州では 0.12ng/m^3 が提案されているのに対し、現在日本では、BaPの環境基準はなく、参考値として 1ng/m^3 が提示されている³⁵⁾。

“新潟”及び“笠堀”の大気中BaP濃度は、Table 1に示すように2地点ともに秋季及び冬季に高濃度 ($0.12\sim 0.27\text{ng/m}^3$)、春季及び夏季に低濃度 ($0.034\sim 0.122\text{ng/m}^3$)となる季節変動がみられた。日本の都市大気では、PAHs濃度は冬季に高く夏季に低い季節変動を示すことが報告されている³⁶⁾。“新潟”の大気中BaP平均濃度は $0.08\sim 0.34\text{ng/m}^3$ の範囲で変動した。季節毎に見ると平均濃度 (及び変動幅) は各々、夏季は 0.12ng/m^3 ($0.08\sim 0.19\text{ng/m}^3$)、秋季は 0.20ng/m^3 ($0.12\sim 0.34\text{ng/m}^3$)、冬季は 0.27ng/m^3 ($0.19\sim 0.34\text{ng/m}^3$)及び春季は 0.10ng/m^3 ($0.08\sim 0.19\text{ng/m}^3$)であった。

“笠堀”の大気中BaP平均濃度は $0.02\sim 0.27\text{ng/m}^3$ の範囲で変動した。“新潟”と同様、冬季に高く、春季に低くなる季節変動が見られた。季節毎の平均濃度 (及び変動幅) は各々、夏季は 0.034ng/m^3 ($0.02\sim 0.06\text{ng/m}^3$)、秋季は 0.12ng/m^3 ($0.02\sim 0.27\text{ng/m}^3$)、冬季 0.13ng/m^3 ($0.14\sim 0.17\text{ng/m}^3$)及び春季 0.04ng/m^3 ($0.02\sim 0.08\text{ng/m}^3$)であった。

2005年度の新潟市の有害大気汚染物質モニタリング調査結果³⁷⁾によるBaP平均濃度は“一般環境”で 0.076ng/m^3 ($0.013\sim 0.15\text{ng/m}^3$)、“発生源周辺”で 0.11ng/m^3 ($0.034\sim 0.18\text{ng/m}^3$)、“沿道”で 0.14ng/m^3 ($0.022\sim 0.19\text{ng/m}^3$)であり、全国の有害大気汚染モニタリング調査結果の平均と同様 1ng/m^3 以下であった。“一般環境”については、新潟市曾野木局の値で、新潟市の内陸部に位置し、周辺は住宅・田園地域であり、大気環境のバックグラウンドを把握する測定局である。“発生源周辺”は新潟市松浜中学校測定局の値で、周辺の化学工場郡から大気汚染影響を監視する測定局である。“沿道”については、新潟市善久自排局の値で、国道8号線沿いに設置された自動車排ガスの影響を目的とした測定局である。

本研究における2地点での値を、新潟市の有害大気汚染物質モニタリング調査結果³⁷⁾と比較してみると、“新潟”では“沿道”及び“発生源周辺”と近い値となり、“笠堀”では“一般環境”に近い値を示した。これは、“新潟”の測定地点が自動車及び工場などの影響を受けやすい“沿道”及び“発生源周辺”と環境が類似しているのに対し、“笠堀”においては、住宅地の密集度に違いはあるものの、周囲に発生源が少ないと考えられる“一般環境”の大気と類似しているためと考えられる。

3. 5 Benzo[e]pyrene を基準とした重回帰分析 (BeP ratio)

Benzo[e]pyrene (BeP) は、PAHsの中でも大気中における光化学反応性が低く安定性が高い性質を持つため、

BePに対する相対濃度比 (BeP ratio) を用いたPAHs解析方法が数多く報告^{38,39)}されている。

本研究における2地点の大気中PAHsのBeP ratioをTable 2に示す。次に2地点の大気中のBeP ratioを、既報告値^{38,40)}と比較し、自由度調整済みの決定係数が最大になるようにして重回帰分析を行った。その結果をFig. 4に示す。この図より、“新潟”の大気では、Roadside air (21%)⁴⁰⁾、Industrial area 1 (18%)⁴⁰⁾及びRural area (16%)⁴⁰⁾の寄与が大きく、“笠堀”では、Roadside air (27%)⁴⁰⁾、Roadway tunnel (22%)⁴⁰⁾及びRural area (21%)⁴⁰⁾の寄与が大きいがわかる。

“新潟”では、付近に新潟西バイパスが通っていることや新潟市の東に工業地帯が存在することが、上記のような結果になった一因と考えられる。“笠堀”については、付近に大きな道路やトンネルはないものの、“新潟”と類似した部分も見られた。ただし、Rural areaの寄与が“新潟”(16%)よりも“笠堀”(21%)のほうが大きい点は、前述した $\Sigma 19\text{PAHs}$ の低濃度 (Table 1参照)と考え合わせても、“笠堀”が、人口が少なく人為的発生源が少ない地域である点に起因していると考えられる。

3. 6 降水中のPAHs濃度および大気中PAHs濃度との関連

“新潟”及び“笠堀”における調査期間中の各季節の降水量をFig. 5 (A)に示す。“新潟”、“笠堀”共に秋季に降水量が多い傾向が見られ、“笠堀”では年間を通して

Table 2 Ratios of PAHs to BeP in Niigata and Kasabori

	Niigata (n=20)		Kasabori (n=20)	
	average	SD	average	SD
Phe	19.92	8.15	10.74	4.48
Anth	0.58	0.12	0.80	0.79
Fluor	7.81	3.32	6.51	3.58
Pyr	2.87	1.11	2.53	1.04
BaA	0.44	0.07	0.36	0.02
Chr+Tph	0.84	0.14	0.74	0.07
BjF+BbF	0.97	0.05	0.94	0.07
BkF	0.47	0.15	0.55	0.33
BeP	1.00	0.00	1.00	0.00
BaP	0.63	0.05	0.73	0.20
IcdP	0.59	0.07	0.54	0.06
DB(ah)+(ac)A	0.10	0.04	0.09	0.07
BghiP	0.88	0.09	0.79	0.13

SD: standard deviation

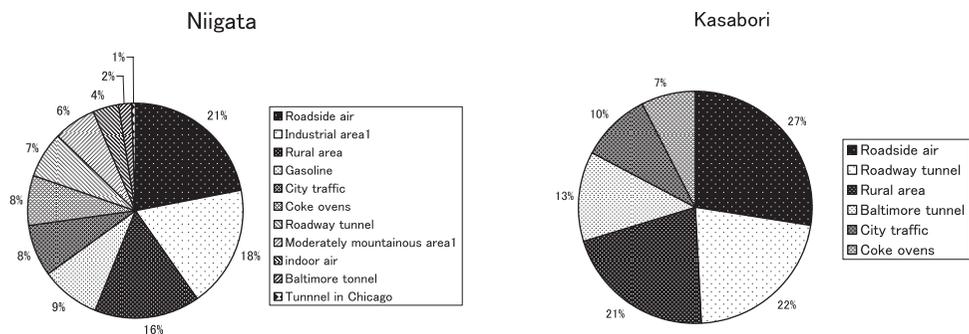


Fig. 4 Multiple regression analysis of atmospheric PAHs at 2 sites in Niigata Prefecture based on BeP ratio (Comparison with previous literature data³⁸⁻⁴⁴)

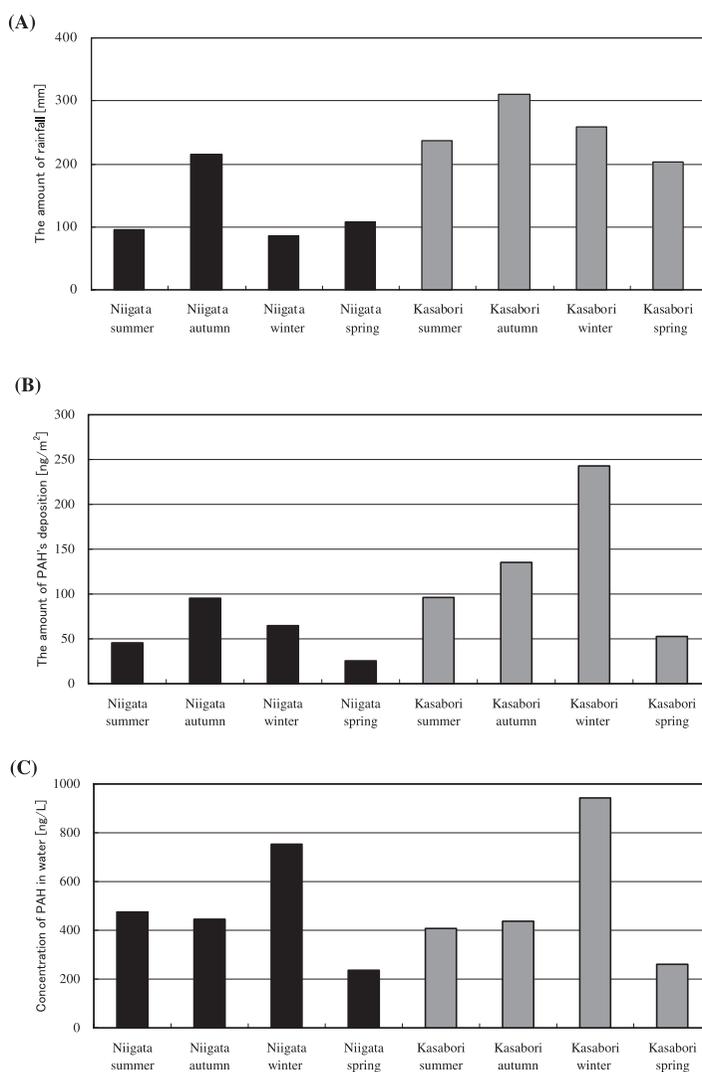


Fig. 5 Seasonal variation of the amount of rainfall (A), PAH's deposition (B) and concentration of PAHs in water (C)

降水量が多かった。これは“笠堀”が山間部であるため雨が多く、冬季には豪雪地帯で積雪が増すためと推測される。次に季節毎のPAHs降下量(Σ19PAHs)をFig.5(B)に示す。“新潟”ではPAHsの降下量は降水量の変動に追隨して秋季に相対的に高い値を示した。一方、“笠堀”では冬季に高い値を示した。このことは降水中のPAHs濃度(Σ19PAHs)においては、冬季が他の季節に比べ2倍以上高いことを示している(Fig.5(C))。冬季における高濃度は、富山県における降下物中^{23,20}にも見られている傾向であり、大気中のPAHs濃度の項でも述べたように中国大陸からの移流による影響が一因として考えられる。

次に降水中のPAHs濃度組成と大気中のPAHs濃度組成について相関分析を行った。この結果をTable3に示す。この表より、両者のPAHs濃度組成について明瞭な相関は見られないことがわかる。また、Table3の右下部に示すように、降水中のPAHs濃度組成は地点によらず季節に依存して、夏季及び春季、冬季及び秋季が互いに高い相関関係にあった(相関係数 $r > 0.7$, 有意水準 $p < 0.001$)。一方、大気については地点ならびに季節に関係なくPAHs濃度組成は高い相関関係が見られた($r > 0.7$, $p < 0.001$)。PAHs濃度の面からは明瞭な季節変化が見られた(3.3参照)のに対し、組成的には季節に関係なく高相関が得られた点については、今後さらなる検討の余地があると考えられる。

3.7 降水中PAHsの懸濁態と溶存態の組成比較

降下物の捕集に使ったGFP, C18FFのろ紙の特性から、GFP上の成分を懸濁態PAHs, C18FF上の成分を溶存態PAHsと分類した。懸濁態PAHsと溶存態PAHsの季節毎の濃度組成について相関分析を行った結果をTable4に示す。“新潟”及び“笠堀”の降水中PAHsは、懸濁態及び溶存態共に季節に依存して(地点によらず)、夏季及び秋季、冬季及び春季が高い相関関係にあった($r > 0.7$, $p < 0.001$)。両者の相関関係から、懸濁態と溶存態は同様の発生源に由来するものと考えられる。

さらに、降水中の懸濁態PAHsと大気中のPAHsとの相関及び降水中の溶存態PAHsと大気中のPAHsとの相関についても、相関分析を行い検討したが、いずれも明瞭な相関は見られなかった。

謝 辞

本研究にあたって試料採取にご協力いただいた三条地域振興局地域整備部ダム管理課(笠堀分室)の皆様へ感謝します。

要 約

新潟県内の大気及び降水におけるPAHs(19物質)の濃度実態を解明するために、新たな採取方法を検討し、

Table 3 PAHs correlation analysis in atmosphere and precipitation [$r > 0.7$, $p < 0.001$]

		Atmosphere								Precipitation							
		Niigata Summer	Niigata Autumn	Niigata Winter	Niigata Spring	Kasabori Summer	Kasabori Autumn	Kasabori Winter	Kasabori Spring	Niigata Summer	Niigata Autumn	Niigata Winter	Niigata Spring	Kasabori Summer	Kasabori Autumn	Kasabori Winter	Kasabori Spring
Atmosphere	Niigata Summer																
	Niigata Autumn	0.906															
	Niigata Winter	0.881	0.824														
	Niigata Spring	0.905	0.944	0.937													
	Kasabori Summer	0.947	0.904	0.943	0.970												
	Kasabori Autumn	0.832	0.926	0.913	0.982	0.936											
	Kasabori Winter	0.838	0.723	0.977	0.846	0.877	0.814										
	Kasabori Spring	0.846	0.937	0.841	0.967	0.896	0.943	0.718									
Precipitation	Niigata Summer																
	Niigata Autumn									0.948							
	Niigata Winter																
	Niigata Spring											0.949					
	Kasabori Summer									0.909	0.798						
	Kasabori Autumn									0.972	0.971			0.892			
	Kasabori Winter											0.998	0.939				
	Kasabori Spring											0.913	0.994			0.902	

Table 4 PAHs correlation analysis in each paper (GFP , EM) [$r > 0.7$, $p < 0.001$]

		GFP								EM							
		Niigata Summer	Niigata Autumn	Niigata Winter	Niigata Spring	Kasabori Summer	Kasabori Autumn	Kasabori Winter	Kasabori Spring	Niigata Summer	Niigata Autumn	Niigata Winter	Niigata Spring	Kasabori Summer	Kasabori Autumn	Kasabori Winter	Kasabori Spring
GFP	Niigata Summer																
	Niigata Autumn	0.817															
	Niigata Winter																
	Niigata Spring			0.960													
	Kasabori Summer	0.957	0.785														
	Kasabori Autumn	0.900	0.979			0.879											
	Kasabori Winter																
	Kasabori Spring			0.953	0.986												
EM	Niigata Summer	0.826	0.934			0.742	0.915										
	Niigata Autumn	0.828	0.984			0.781	0.965			0.947							
	Niigata Winter			0.774	0.762				0.701								
	Niigata Spring			0.783	0.784				0.728			0.995					
	Kasabori Summer									0.818							
	Kasabori Autumn	0.799	0.967			0.745	0.941			0.967	0.992		0.761	0.761			
	Kasabori Winter			0.838	0.798				0.744			0.988					
	Kasabori Spring			0.836	0.829				0.779			0.987	0.983				0.983

2005年8月～2006年5月に都市部（“新潟”）と山間部（“笠堀”）の2地点で調査を行った。捕集されたPAHsは、5・6環が石英繊維ろ紙（89.8～100%）、4環がC18ディスク（58.0～72.3%）及び3環が活性炭素繊維ろ紙（41.6～73.6%、ただし、冬季を除く）に高い割合で回収された。大気中のPAHs年平均濃度は都市部で21ng/m³山間部で9.9ng/m³であった。また都市部と山間部では冬季と春季においては比較的類似した濃度レベルを示したのに対し、夏季と秋季においては都市部が山間部より4～6倍大きい濃度を示した。降水中のPAHs量は山間部において冬季に増加する傾向が見られた。PAHs組成比は、2地点において、夏季及び秋季、冬季及び春季で各々類似のパターンを示した。大気と降水PAH濃度は共に冬季に増加したが、両者のPAH組成間に明瞭な相関は見られなかった

文 献

- Lao, R. C., Thomas, R. S., Oja, H. and Dubois, L.: Application of a gas chromatograph — mass spectrometer — data processor combination to the analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants. *Analytical Chemistry*, **45**, 908-915 (1973)
- 久松由東：大気環境中の発癌物質，大気環境学会誌 **34**, A43-A52 (1999)
- 常磐 寛：芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変位原性，発がん性とその危険度，大気環境学会誌 **27**, 73-84 (1992)
- Atkinson, A. and Arey, J.: Atmospheric Chemistry of gas phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, **102**, 117-126 (1994)
- 世界保健機構：環境保健クライテリア **No. 202**, pp. 17-18(1998)
- Wheatley, A.D. and Sadhra, S.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from waste incineration. *Chemosphere*, **55**, 743-749 (2004)
- Fang, Guor-Cheng., Chang, Kuan-Foo., Lu, Chung-sying. and Bai, Hsunling.: Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung. *Chemosphere*, **55**, 787-796 (2004)
- Yang, H. and Chen, C.: Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, **56**, 879-887 (2004)
- Sanderson, E.G., Raqbi, A., Vyskocil, A. and Farant, J.-P.: Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of

- Canada. *Atmospheric Environment*, **38**, 3417-3429 (2004)
- 10) Fan, S.-X., Jin, G.-X., Chen, J.-P. and Chen, S.-G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of Yinchuan City in Northwest China, 大気環境学会誌, **40**(3), 129-135 (2005)
- 11) Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y. and Fu, J.: Size distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, **39**, 477-487 (2005)
- 12) Lim, M., C.H., Ayoko, G., A. and Morawska, L.: Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, **39**, 463-476 (2005)
- 13) Dallarosa, J.B., Mõnego, J.G., Garcia, Teixeira, E.C., Stefens, J.L. and Wiegand, F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, **39**, 1609-1625 (2005)
- 14) Söderstrom, H., Hajšlová, J., Kocourek, V., Siegmund, B., Kocan, A., Obiedzinski, M.W., Tysklind, M. and Bergqvist, P.-A.: PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment*, **39**, 1627-1640 (2005)
- 15) Crimmins, B.S. and Baker, J.E.: Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, **40**, 6764-6779 (2006)
- 16) Milukaite, A.R.: Long-term trends of benzo (*a*) pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, **40**, 2046-2057 (2006)
- 17) 岸田真男, 今村 清, 三尾友尋, 藤森啓一, 澁谷康彦, 竹中規訓, 坂東 博, 前田泰昭, 近藤 明: アジア地域の発展途上国における大気粉塵中の多環芳香族炭化水素の汚染状況, 大阪府環境情報センター所報, 第25号, 86-94 (2006)
- 18) Kawamena, N.-O. A., Clarke, J.P., Kahan, T.F., Diamond, M.L. and Donaldson, D.J.: Assessing the importance of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere using the Multimedia Urban Model. *Atmospheric Environment*, **41**, 37-50 (2007)
- 19) Lim, M.C.H., Ayoko, G.A., Morawska, L., Rivtovski, Z.D. and Jayaratne, E.R.: Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars. *Atmospheric Environment*, **41**, 150-160 (2007)
- 20) Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z. and Niu, H.: Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. *Atmospheric Environment*, **41**, 407-416 (2007)
- 21) Sharma, H., Jain, V.K. and Khan, Z.H.: Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, **66**, 302-310 (2007)
- 22) 奥川光治, 能登勇二: 屋根流出雨水中の多環芳香族炭化水素及び基礎的水質成分の時間変動特性, 環境衛生工学研究, **15**, 238-243 (2001)
- 23) 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)
- 24) 奥川光治: 大気降下物に含まれる多環芳香族炭化水素の組成, 第15回環境化学討論会予稿集, 552-553 (2006)
- 25) Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., Varga, B., Gelencsér, A., Krivácsy, Z. and Hlavay, J.: The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution*, **114**, 55-61 (2001)
- 26) Park, J.-S., Wade, T.L. and Sweet, S.: Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric environment*, **35**, 3241-3249 (2001)
- 27) Yagoh, H., Murayama, H., Suzuki, T., Tominaga, Y., Shibuya, N. and Masuda, Y.: Simultaneous monitoring method of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organic pollutants in the atmosphere using activated carbon fiber filter paper. *Anal. Sci.* **22**, 583-590 (2006)
- 28) Uraki, Y. and Suzuki, S.: Determination method for gaseous and particulate polynuclear aromatics by using quartz fiber filter and adsorbent. *J. Environ. Chem.*, **8**, 797-805 (1998)
- 29) 環境分析センター 大気分析 降下ばいじん (デボジットゲージ法)
http://www.city.kasugai.aichi.jp/kankyoku/kankyoku/gui-i7_2.html
- 30) Valerio, F., Pala, M. and Borgogni, C.: Studies of the photochemical degradation kinetics of BaP on

- different substrates: formation of oxygenated compounds. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 343-349 (1990)
- 31) Valerio, F., Pala, M., Brescianini, C., Lazzarotto, A. and Balducci, D.: Effect of sun light and temperature on concentration of pyrene and benzo(a)pyrene adsorbed on airborne particulate. *Toxic. Environ. Chem.*, **31-32**, 113-118 (1991)
- 32) 小田淳子, 安原昭夫, 松永和義, 齊藤 寛: 多環芳香族炭化水素類の試料保存時の安定性について, 衛生化学, **44**, 352-363 (1998)
- 33) Kot-Wasik, A., Dabrowska, D. and Namiesnik, J.: Photodegradation and biodegradation study of benzo(a)pyrene in different liquid media. *J. Photochem. Photobio. (A: Chemistry)*, **168**, 109-115 (2004)
- 34) 気象庁気象情報統計:
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 35) 環境庁大気保全局大気規制課: 有害大気汚染物質大気測定マニュアル, 水銀・ベンゾ[a]ピレン, 平成11年3月
- 36) 岩淵美香, 松尾清孝, 林 久緒: 都市大気中の多環芳香族炭化水素濃度調査, 全国環境研会誌, **26**, 220-228 (2001)
- 37) 環境省環境管理局大気環境課: 平成17年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について, 平成18年10月13日 (2005)
- 38) Khalili, N.R., Scheff, P.A. and Holsen, T.M.: PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, **29**, 533-542 (1995)
- 39) Daisey, J., Cheney, J. and Lioy, P.: Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling. *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, **36**, 17-33 (1986)
- 40) Roussel, R., Allaire, M. and Friar, R.S.: Atmospheric polycyclic hydrocarbons at a point source of emissions. Part A: Identification and determination of polycyclic aromatic compounds in airborne particulate matter near a Horizontal Stud Soderberg Plant. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1609-1613 (1992)
- 41) Lim, L.H., Harrison, R.M. and Harrad, S.: The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3538-3542 (1999)
- 42) Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A. and Shibamoto, T.: Mobile sources of atmospheric aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos. Environ.*, **35**, 4819-4827 (2001)
- 43) 小田淳子, 杉山広和, 中桐基晴, 山辺真一, 前田 泉: 県内における有害大気汚染物質の地域特性に関する研究 (Ⅱ): 大気粉じん中の多環芳香族炭化水素類の濃度変動と要因, 岡山県環境保健センター年報, **25**, 4-6 (2001)
- 44) Oda, J., Maeda, L., Mori, T., Yasuhara, A. and Saito, Y.: The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources. *Environmental Technology*, **19**, 961-976 (1998)
- 45) Benner, B., Godon, G. and Wise, S.: Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1269-1278 (1989)
- 46) 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**, 653-671 (2003)