

# 宮城県における大気環境中の多環芳香族炭化水素類の調査結果

## Survey of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air at Miyagi Prefecture

木戸 一博 佐久間 隆 小泉 俊一  
北村 洋子 佐藤 信俊 鈴木 康民

Kazuhiro KIDO, Takashi SAKUMA, Syun-ichi KOIZUMI  
Yoko KITAMURA, Nobutoshi SATO, Yasutami SUZUKI

キーワード：多環芳香族炭化水素類 (PAHs), 大気汚染, 浮遊粉塵

Key Words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ), Air Pollution ,  
Particulate Matter

宮城県内 4 地点において平成13,14年度の 2 ヶ年間にわたり,芳香環数が 2 環から 6 環の多環芳香族炭化水素類 (PAHs)濃度を測定したところ,各地点とも 4 環以上のPAHsが検出され,2環 3 環のPAHsはほとんど検出されなかった。この原因として今回採取法として用いた石英ろ紙採取法では 2 環 3 環のPAHsが捕集できない可能性が考えられた。また,4 地点ともにPAHs濃度には季節変動がみられ夏に低く,秋季冬季に高くなる傾向がみられた。4 地点における 4 環以上のPAHs成分の挙動は測定地点に係らずほぼ一致しており,各成分間で良い相関が認められた。4 地点のPAHs成分の構成割合は名取が 4 環の割合が大きく他の 3 地点に比べ自動車排ガスの影響がより大きいことが示唆された。

### 1 はじめに

ベンゾ(a)ピレン (B(a)P) を代表とするPAHsは化石燃料等の燃焼過程で不完全燃焼により生成することが知られている。PAHsの多くは発がん性や変異原性が認められ,また内分泌攪乱物質である疑いが持たれている。B(a)Pは大気汚染防止法の有害大気汚染物質の中で優先取り組み物質に指定されており,宮城県では平成10年度より県内 4 地点においてモニタリングを実施している。さらに,平成13年度からは芳香環が 2 環から 6 環の15種類のPAHsを加え,合計16種類のPAHsについてモニタリングを開始している。今回は宮城県内の大気環境中における16種のPAHsの汚染状況についてその汚染の特徴などについて考察を行なったので報告する。

表 1 EPA610多環芳香族炭化水素16物質

No.	PAHs	濃度	No.	PAHs	濃度
1	Naphthalene	20ppm	9	Benzo(a)anthracene	2 ppm
2	Acenaphthylene	40ppm	10	Chrysene	2 ppm
3	Acenaphthene	20ppm	11	Benzo(b)fluoranthene	4 ppm
4	Fluorene	4 ppm	12	Benzo(k)fluoranthene	2 ppm
5	Phenanthrene	2 ppm	13	Benzo(a)pyrene	2 ppm
6	Anthracene	2 ppm	14	Dibenzo(a,h)anthracene	4 ppm
7	Fluoranthene	4 ppm	15	Benzo(g,h,i)perylene	4 ppm
8	Pyrene	2 ppm	16	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2 ppm

表 2 調査地点の概要

調査地点	地点分類	備考
大河原町	一般環境	仙南保健福祉事務所屋上
名取市	道路沿道	名取自動車排出ガス測定局
塩釜市	発生源周辺	塩釜一般環境大気測定局
古川市	一般環境	古川一般環境大気測定局

### 2 方法

#### 2.1 分析対象物質

今回分析対象としたPAHs16種を表 1 に示した。

#### 2.2 分析対象試料

##### 2.2.1 調査地点

県内 4 地点で,その概要を表 2 及び図 1 に示した。

##### 2.2.2 調査期間, 調査頻度

平成13年 4 月から平成15年 1 月までの22 ヶ月間,月に 1 回24時間サンプリングを実施した。

##### 2.2.3 試料の採取及び前処理方

試料の採取および前処理は,環境省の「有害大気汚染



図 1 調査地点

物質測定マニュアル」に準じて行った。すなわち、ハイボリュームエアサンプラーを用いて石英繊維ろ紙（ADVANTEC社製，QR-100）上に700L/minで大気を吸引し，24時間連続採取を行った。粉じん採取後，恒温恒湿で乾燥し速やかに粉じん量の測定を実施した。このろ紙の適量を細かく刻んで，共栓付遠心沈殿管に入れジク口ロメタンを10ml加え，超音波発生装置内で15分間超音波をかけた後，1夜放置する。上澄み液1～3mlを分取し窒素気流中で溶媒の大半を揮散させた後1mlのアセトニトリルに再溶解し試験溶液とする。

検量線用の標準液はスベルコEPA610芳香族炭化水素混合標準液（表1）を希釈し，濃度として1～100ng/mlに調整したものをを用いた。

2.2.4 選択イオン検出法（SIM）分析条件

1) 装置

質量分析装置：HP5973質量分析計

ガスクロマトグラフ：HP6890

2) 条件

GCカラム：HP-5MS 5 %Phenyl Methyl Silicone

i.d. 0.25mm, 30m, 0.25µm film

カラム温度：60（2min hold）（20 /min）180

（2min hold）（4 /min）230

（10 /min）300（10min hold）

注入口温度：230

注入方法：スプリットレス

キャリアガス：Heガス8 2psi

イオン源温度：230

インターフェイス温度：300

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：300µA

モニターイオン：SIMによる定量はそれぞれのPAHの分子イオンをモニターイオンとして用いた。

3) 検出限界値と定量下限値

表3にGC/MS定量における検出限界と定量下限値を表3に示した。

表3 定量下限と検出下限 (ng/m³)

No.	PAHs	検出下限値	定量下限値
1	Naphthalene	0.12	0.41
2	Acenaphthene	0.12	0.41
3	Acenaphthylene	0.10	0.34
4	Fluorene	0.08	0.27
5	Phenanthrene	0.12	0.39
6	Anthracene	0.16	0.53
7	Pyrene	0.07	0.24
8	Fluoranthene	0.12	0.39
9	Chrysene	0.12	0.40
10	Benz(a)anthracene	0.07	0.23
11	Benzo(a)pyrene	0.09	0.29
12	Benzo(k)fluoranthene	0.09	0.29
13	Benzo(b)fluoranthene	0.06	0.20
14	Benzo(ghi)perylene	0.14	0.47
15	Dibenzo(a,h)anthracene	0.13	0.42
16	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.11	0.37

3 結果と考察

3.1 県内4地点のPAHs測定結果

県内4地点の測定結果を表4に示した。今回調査した16種類のPAHsのうち，No.1は2環，No.2～6は3環，No.7～10は4環，No.11～14は5環，No.15～16は6環の芳

表4 PAHの年間平均値

(ng/m³)

No.	PAHs	名取市		大河原町		古川市		塩釜市	
		H13	H14	H13	H14	H13	H14	H13	H14
1	Naphthalene	-	0.13	0.11	-	-	-	-	-
2	Acenaphthene	-	0.10	-	-	-	-	-	-
3	Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Fluorene	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Phenanthrene	-	0.18	-	0.13	-	-	-	0.13
6	Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Pyrene	0.20	0.34	0.12	0.16	0.11	0.09	0.09	0.14
8	Fluoranthene	0.75	1.82	0.35	0.67	0.35	0.34	0.28	0.52
9	Chrysene	0.44	0.64	0.20	0.31	0.23	0.17	0.15	0.34
10	Benz(a)anthracene	1.06	1.01	0.58	0.58	0.76	0.36	0.49	0.66
11	Benzo(a)pyrene	0.42	0.70	0.28	0.47	0.37	0.37	0.26	0.62
12	Benzo(k)fluoranthene	0.16	0.25	0.08	0.17	0.10	0.12	0.09	0.22
13	Benzo(b)fluoranthene	1.32	1.75	0.80	0.97	0.95	0.60	0.67	1.23
14	Benzo(ghi)perylene	-	-	-	-	-	-	-	0.16
15	Dibenzo(a,h)anthracene	1.84	2.76	1.31	2.16	1.71	1.64	1.17	3.05
16	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.43	0.70	0.24	0.44	0.33	0.30	0.23	0.54
	PAHs	6.61	10.4	4.08	6.07	4.92	4.00	3.43	7.47

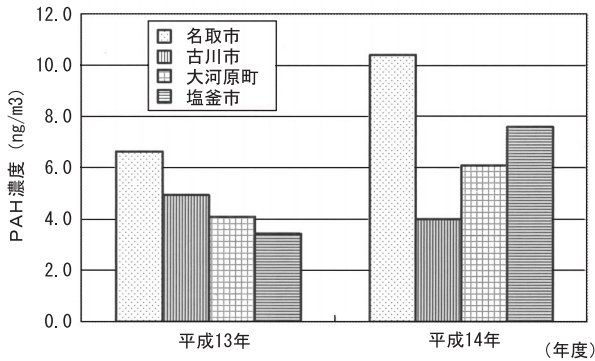


図2 年度別PAHs濃度

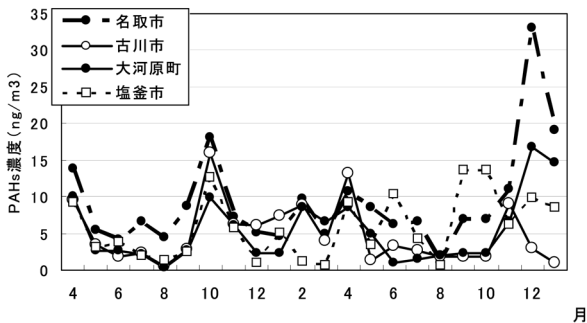


図3 PAHs濃度の経月変化

香環を有する化合物であるが、調査結果は4地点とも2環から3環のPAHsが検出されず、4環から6環のPAHsが検出された。これは2環3環のPAHは大気環境中ではガス状で存在するといわれており<sup>1)</sup>、今回の石英ろ紙採取法では捕集できなかった可能性がある。

3.2 地点別総PAH濃度

各測定地点での総PAHs濃度を図2に示した。各年度とも道路沿道の名取が最も総PAH濃度が高いことがわかった。この総PAHs濃度の月変動を折れ線グラフにして図3示した。4地点とも8月が最も低く、概ね秋から冬にかけて高くなる傾向がうかがえた。

この原因としては従来から言われている、大気安定度に加えて、冬季は暖房によるPAHs発生の増加が考えられること。さらに春から夏にかけては日射による分解が生じること。また、温度上昇により、PAHsがろ紙から揮散するなどの要因によることが考えられた。

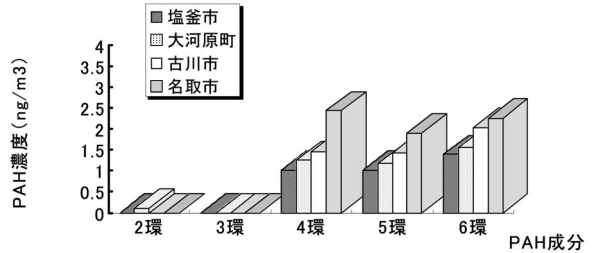
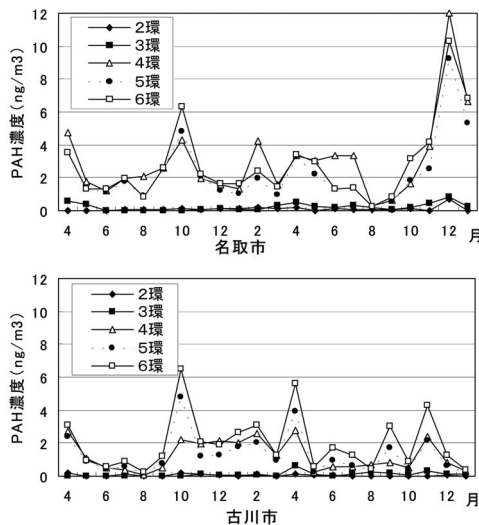


図4.1 PAHs成分の年平均値 (H13)

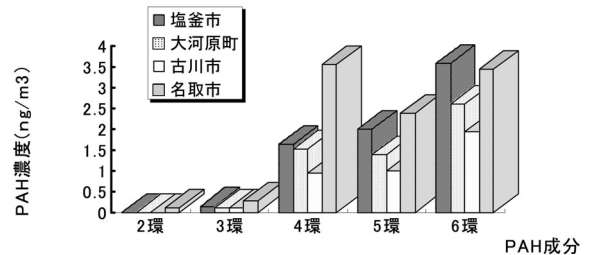


図4.2 PAHs成分の年平均値 (H14)

3.3 PAHsの構成

PAHsは発生源により成分の構成が異なり、ディーゼル排ガスは芳香環が3環4環のものが多く、逆に焼却炉などから排出される排ガスは5環6環の化合物が多い傾向にあるとの報告がある<sup>2)</sup>。図4に平成13年度と14年度のPAHs濃度の年平均値を芳香環数に分けて示した。平成13年度は道路沿道名取は4環が最も高く、他の3地点は6環のPAHsが最も高くなるという結果となった。平成14年度も同様の結果が得られ測定地点によってPAHsの構成が異なることがわかった。

3.4 PAH成分の経月変化

PAHsの構成が測定地点や測定年度で異なることがわかったので、PAHs成分が月毎にどのように変化するかを折れ線グラフにして表した(図5)。これを見ると、4環以上のPAHs成分の挙動は測定地点に係らずほぼ一

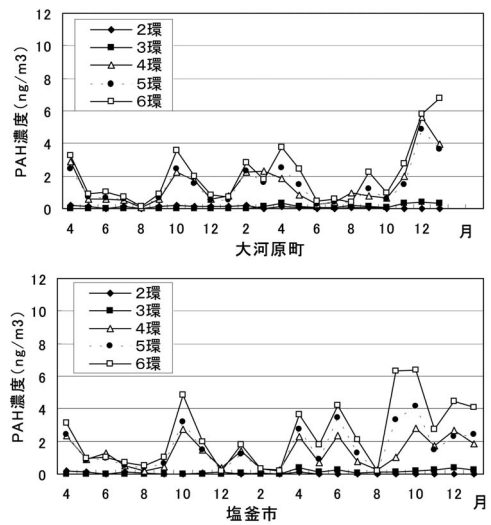


図5 PAHs成分の経月変化

致しており、相関性が高いことが伺えた。

3.5 PAH成分の相関

PAHs成分の経月変化で4環以上のPAHs成分の挙動は測定地点に係らずほぼ一致しており、相関性が高いことが伺えたので、4地点毎にPAHs成分間の相関を求めた。相関はNDであった2環3環と6環のベンゾ(a)アントラセンを除いた4環以上のPAH間で求めた。結果を表5に示した。PAHsの各成分間には互いに良い相関が認められることが従来より報告されている<sup>3-4)</sup>。今回の調査でもPAHs成分間には非常に良い相関があることが確認された。

3.6 PAHの構成割合

4環以上のPAHs成分の挙動は測定地点に係らずほぼ一致しており、更に相関性も高いことから、年度ごとに測定地点のPAHsの構成比でみた(図6)。これをみると4地点ともPAHsの構成割合がほぼ同じであることがわかった。ただ名取が4環の割合が他の3地点に比べると多くなっており、自動車排気ガスの影響がより大きいことが示唆された。

4 ま と め

県内4地点のPAHs濃度を測定したところ、各地点とも4環以上の化合物が検出され、2

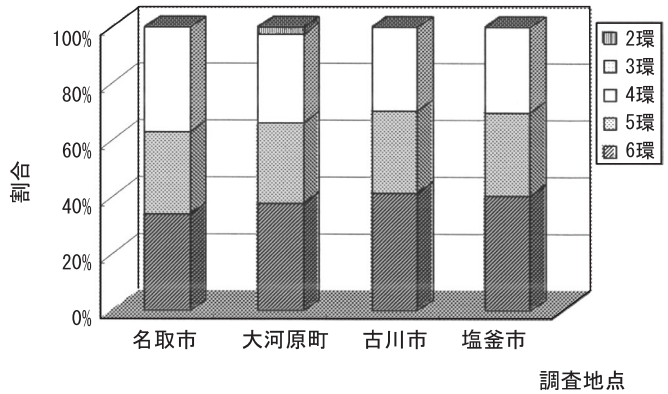


図6.1 PAHs成分比(H13)

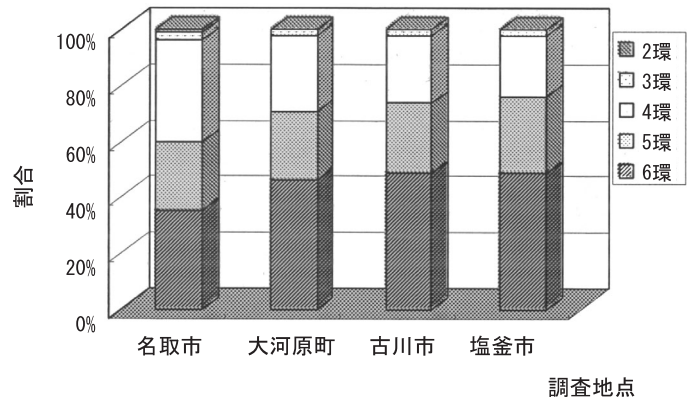


図6.2 PAHs成分比(H14)

表5 PAH間の相関

名取 件数 = 22									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Pyrene	1								
2 Fluoranthene	0.974**	1							
3 Chrysene	0.886**	0.892**	1						
4 Benz(a)anthracene	0.787**	0.715**	0.906**	1					
5 Benzo[a]pyrene	0.867**	0.859**	0.959**	0.903**	1				
6 Benzo[k]fluoranthene	0.875**	0.866**	0.948**	0.869**	0.971**	1			
7 Benzo[b]fluoranthene	0.851**	0.845**	0.979**	0.917**	0.959**	0.953**	1		
8 Benzo[ghi]perylene	0.820**	0.805**	0.947**	0.896**	0.974**	0.939**	0.966**	1	
9 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.828**	0.830**	0.953**	0.874**	0.984**	0.951**	0.960**	0.985**	1
		*p<0.05		*p<0.01					

古川 件数 = 22									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Pyrene	1								
2 Fluoranthene	0.989**	1							
3 Chrysene	0.825**	0.844**	1						
4 Benz(a)anthracene	0.813**	0.775**	0.899**	1					
5 Benzo[a]pyrene	0.699**	0.730**	0.844**	0.720**	1				
6 Benzo[k]fluoranthene	0.735**	0.789**	0.780**	0.559**	0.877**	1			
7 Benzo[b]fluoranthene	0.612**	0.625**	0.871**	0.806**	0.938**	0.737**	1		
8 Benzo[ghi]perylene	0.694**	0.728**	0.883**	0.742**	0.973**	0.860**	0.944**	1	
9 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.651**	0.685**	0.896**	0.759**	0.956**	0.830**	0.957**	0.990**	1
		*p<0.05		*p<0.01					

大河原 件数 = 22									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Pyrene	1								
2 Fluoranthene	0.914**	1							
3 Chrysene	0.794**	0.928**	1						
4 Benz(a)anthracene	0.863**	0.867**	0.923**	1					
5 Benzo[a]pyrene	0.840**	0.911**	0.906**	0.909**	1				
6 Benzo[k]fluoranthene	0.728**	0.891**	0.925**	0.823**	0.937**	1			
7 Benzo[b]fluoranthene	0.834**	0.907**	0.945**	0.959**	0.948**	0.881**	1		
8 Benzo[ghi]perylene	0.806**	0.906**	0.855**	0.836**	0.943**	0.867**	0.933**	1	
9 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.759**	0.919**	0.901**	0.820**	0.912**	0.886**	0.931**	0.976**	1
		*p<0.05		*p<0.01					

塩釜 件数 = 22									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Pyrene	1								
2 Fluoranthene	0.976**	1							
3 Chrysene	0.614**	0.747**	1						
4 Benz(a)anthracene	0.778**	0.825**	0.869**	1					
5 Benzo[a]pyrene	0.681**	0.791**	0.888**	0.854**	1				
6 Benzo[k]fluoranthene	0.537**	0.675**	0.830**	0.667**	0.921**	1			
7 Benzo[b]fluoranthene	0.619**	0.733**	0.900**	0.847**	0.929**	0.805**	1		
8 Benzo[ghi]perylene	0.579**	0.714**	0.874**	0.770**	0.946**	0.876**	0.943**	1	
9 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.567**	0.691**	0.841**	0.765**	0.931**	0.835**	0.939**	0.979**	1
		*p<0.05		*p<0.01					

環3環のPAHsはほとんど検出されなかった。この原因として今回採取法として用いた石英ろ紙採取法では2環3環のPAHsが捕集できない可能性が考えられた。また、4地点ともにPAHs濃度には季節変動がみられ夏に低く、秋季冬季に高くなる傾向がみられた。4地点における4環以上のPAH成分の挙動は測定地点に係らずほぼ一致しており、各成分間で良い相関が認められた。4地点のPAH成分の構成割合は名取が4環の割合が大きく、他の3地点に比べ自動車排ガスの影響がより大きいことが示唆された。

## 5 参考文献

- 1) 吉岡等：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度と推移（第4報）. 東京都環境科学研究所年報（1996）
- 2) 小田等：多環芳香族炭化水素のプロファイルによる粉じんの発生源特性の評価．環境化学討論会講演要旨集．Vol 8（1999）
- 3) 小田等：相対保持時間指標を用いるキャピラリーガスクロマトグラフィー/質量分析法による大気粉じん中の多環芳香族炭化水素の分析．BUNSEKI KAGAKU Vol 45．No 9（1996）
- 4) 安藤等：川崎市における大気中揮発性有機化合物の調査．川崎市公害研究所年報．Vol 25（1999）