

〔報 文〕

石川県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中の多環芳香族炭化水素類の濃度について

石川県保健環境センター 環境科学部

河本 公威・牧野 雅英・宮田 朋子
加藤 真美・太田 聡・初瀬 裕

〔和文要旨〕

PM_{2.5}中における多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 濃度の実態を把握するために、石川県内の輪島市西二又、輪島局、松任局の3地点で6-7月、11-12月、3月に試料の捕集を行った。11種類のPAHsを分析し、県内におけるPAHsの濃度レベルを求めた。その結果、PAHs濃度には季節変動が見られ、3月が最も高く、次いで11-12月が高かったが、PM_{2.5}の質量濃度の季節変動とは一致しなかった。また、PAHsは微小粒子側に多く含まれる傾向があり、その偏在率には、暖候期よりも寒候期が高くなる季節変動が認められた。

キーワード：多環芳香族炭化水素類，微小粒子状物質，季節変動

1 はじめに

PM_{2.5}は微小粒子のため肺の奥まで到達しやすく、呼吸器系や循環器系への健康が懸念されている有害大気汚染物質である。PM_{2.5}の大気中の濃度を低減するには、発生源対策が必要であり、発生機構の解明や発生源を明らかにすることが求められている。また、地方自治体において質量濃度に加えてPM_{2.5}の成分分析が行われており、国(環境省)への報告が求められている。これら成分分析の結果を解析することにより、PM_{2.5}の健康影響調査に資する知見の充実が期待できる。

一方、PM_{2.5}の有機エアロゾル中には多環芳香族炭化水素(以下、PAHsという。)が含まれている。PAHsは、化石燃料等の燃焼により発生し、人体への毒性(発がん性、変異原性)を有する物質が多く存在することから、PM_{2.5}中におけるPAHsの成分情報は非常に有益な知見であると考えられる。しかし、PM_{2.5}中のPAHsの従来の知見は、イオン成分、無機成分及び炭素成分と比較して非常に少ないのが現状である。今回、PM_{2.5}中にお

けるPAHsの状況を把握するため、石川県内3地点(輪島市西二又、輪島局、松任局)におけるPM_{2.5}中のPAHs濃度を調査し、いくつかの知見を得たので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点は、輪島市西二又(以下、西二又という。)輪島局及び松任局の3地点で試料採取を行った(図1)。

西二又は能登半島西端に位置し、金沢大学能登大気観測スーパーサイト(旧国設酸性雨測定所)が設

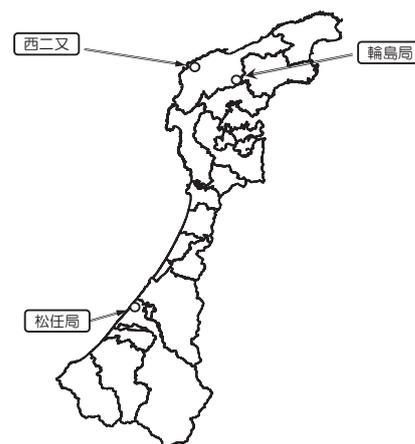


図1 調査地点

Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM_{2.5} observed in Ishikawa Prefecture, Japan. by KAWAMOTO Tomotake, MAKINO Masahide MIYATA Tomoko, KATO Mami, OTA Satoshi, HATSUSE Yuh (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PM_{2.5}, Seasonal Change

置されている地点で、周りは森林に囲まれ、周辺に住宅がなく、交通量もほとんどない地点である。輪島局は一般環境大気測定局であり、のと里山空港敷地内に設置されており、周辺に事業所や民家が少ない地点である。西二又と輪島局は直線距離で16km離れている。一方、松任局は一般環境大気測定局であり、市街地に位置し、周辺は住宅地であり、近隣には交通量の多い道路も存在する。

調査期間は、2017年6月27日から7月10日、11月15日から29日、12月1日から14日、2018年3月1日から14日の4回実施したが、11月から12月にかけては、連続した1つの期間として取り扱った。

2・2 試料採取

サンプリング方法は、PM_{2.5}成分分析マニュアル¹⁾に準じて行った。試料採取装置には、Thermo scientific製シーケンシャルエアサンプラー Model 2025i, 2025i-Dを用い、捕集流量は16.7L/minとした。サンプリングフィルタには、Whatman製 QMA φ47mmの石英繊維フィルタを使用した。なお、試料の捕集時間は24時間とし、採取後は分析に供するまで冷凍保存(-20℃)した。

2・3 調査対象物質

分析対象としたPAHsは、フルオランテン (Flu)、ピレン (Pyr)、クリセン (Chr)、ベンツ[a]アントラセン (BaA)、ベンゾ[e]ピレン (BeP)、ベンゾ[a]ピレン (BaP)、ベンゾ[b]フルオランテン (BbF)、ベンゾ[k]フルオランテン (BkF)、ジベンツ[a,h]アントラセン (DBahA)、ベンゾ[ghi]ペリレン (BgPe)、インデノ[1,2,3-cd]ピレン (IDP) の11物質とした。それらの化学構造式を図2に示す。

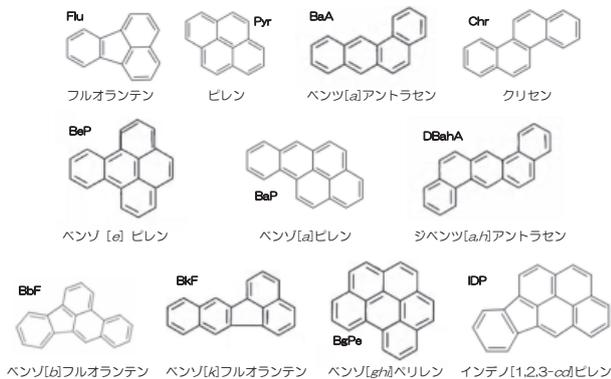


図2 調査対象11物質の化学構造式

2・4 分析方法

分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に準じて行った

(1) 試薬等

抽出溶媒にはジクロロメタン (残留農薬分析・PCB

試験用, 和光純薬), 定容溶媒及びHPLC分析の移動相にはアセトニトリル (高速液体クロマトグラフ用, 和光純薬) を用いた。また、標準物質は、シグマアルドリッチ製の混合標準溶液 (BePを除く10物質) 及び関東化学製のBeP標準溶液を用い、各10μg/mLをアセトニトリルで適宜希釈して、検量線用標準溶液を作成した。

(2) 前処理

抽出は、試料フィルタをセラミック製のハサミで細かく裁断した後、遠心沈殿管に入れ、ジクロロメタン20mLを加え30分間超音波抽出を行った。この抽出液を3000rpmで20分間遠心分離処理を行い、上澄み10mLを分取して、窒素気流下で乾固直前まで濃縮した後、自然乾固し、アセトニトリル1mLに再溶解し、0.45μmメンブレンフィルタでろ過したものを試験溶液とした。分析フローを図3に示した。

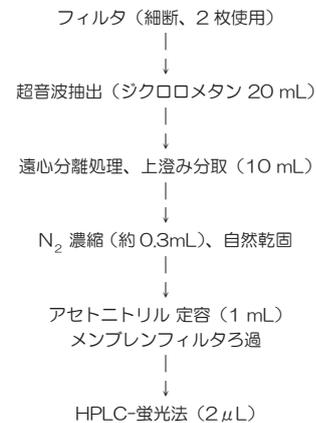


図3 PAHs分析方法

(3) HPLC分析

本調査では、HPLC-蛍光法で分析を行った。表1にHPLC条件を示した。HPLCは、Waters製のAquity UPLC H-class、分離カラムにはInertsil ODS-P (3.0 mm i.d. × 250mm, 5μm, GLサイエンス製)を使用した。移動相条件は、超純水とアセトニトリルの混合比率を25:75から0:100まで、徐々に変化(グラジエント)させ、

表1 HPLC条件

• 使用機種	: Waters Aquity UPLC H-class
• カラム	: Inertsil ODS-P 3.0×250mm, 5μm
• 流量	: 0.8 mL/min
• 移動相	: A; H ₂ O B; CH ₃ CN 0-15 min A:B=25:75 15-20 min A:B=25:75~0:100 20-23 min A:B=0:100 23.01 min- A:B=25:75
• 温度	: 40℃
• 注入量	: 2μL

カラム温度は40℃，流速は0.8mL/min，注入量は2μlとした。蛍光検出器の測定波長条件を表2に示す。励起波長及び蛍光波長は1chのタイムプログラムにより切り替え，各5波長を使用した。分析条件の検討の結果，本分析では分析時間が約28分となり，環境省マニュアル²⁾よりも大幅に測定時間を短縮することができた。

表 2 蛍光検出器の測定波長条件

Time (min)	励起波長 Ex (nm)	蛍光波長 Em (nm)	分析対象化合物
0.00 - 6.45	360	435	Flu
6.45 - 9.00	320	391	Pyr
9.00 - 13.00	270	390	BaA Chr
13.00 - 21.00	290	430	BeP BbF BkF BaP DBahA
21.00 - 24.00	300	500	BgPe IDP

3 調査結果及び考察

3・1 検量線及び定量下限値

各定量波長のクロマトグラムピーク面積を用いて，0.5～10ng/mLの範囲（標準溶液0.5，1，2，5，10ng/mL）で，絶対検量線法による検量線を作成した結果，11成分すべてにおいて， $r^2 = 0.999$ と良好な直線性が得られた。

また，定量下限値 (S/N=5) は，以下のとおりである。

- ・ BeP, BgPe : 0.5ng/mL
- ・ Flu, BbF : 0.2ng/mL
- ・ Pyr, BaA, Chr, BkF,
BaP, DBahA, IDP : 0.05ng/mL

3・2 クロマトグラム

11種のPAHs標準物質及び試料のクロマトグラムの一例を図4に示す。図4より，BeP及びBgPeの検出感度が低く，それらの保持時間近くに他の物質（BbF及びIDP）が確認できる。

このように，BePは検出感度が低く，保持時間近くに他物質があることから，PAHsの調査研究において解析対象から外されるケースが多く，また，DBahAについ

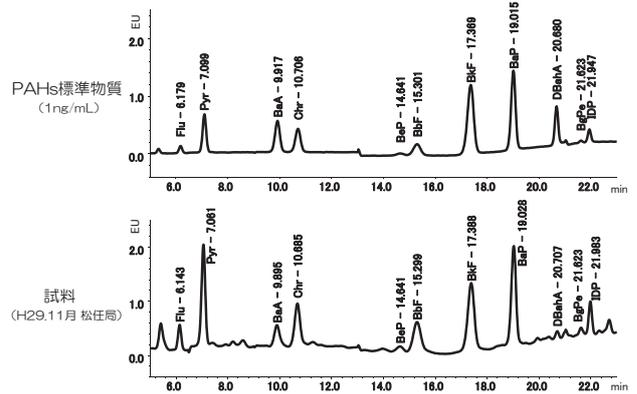


図 4 PAHs標準物質及び試料のクロマトグラム（一例）

ては検出濃度が低いため，同様に解析対象外となることが多かった。本調査研究では，分離カラムにInertsil ODS-Pを使い，HPLC分析条件を検討した結果，BeP，DBahA及びBgPeを単独で定量することが可能となった。また，試料についても妨害ピークが重なることなく分離することができた。

3・3 フィルタの抽出枚数の検討

対象11物質がHPLCで測定可能な検出感度を得るためには，抽出するフィルタが何枚必要であるか検討した。輪島局及び松任局において，7日間試料を採取した。それらの試料から，フィルタ1枚（1日目），フィルタ2枚（2～3日目），フィルタ4枚（4～7日目）を一試料として抽出し，試料溶液中の濃度を比較した。結果を表3に示す。

フィルタ1枚では，11物質すべての濃度は定量下限値を上回っていたが，BeP，DBahA及びBgPeの3物質の濃度は定量下限値に近い値であった。フィルタ2枚では，BeP，DBahA及びBgPeの濃度は定量下限値の3倍以上となった。フィルタ4枚では，BeP，DBahA及びBgPeの濃度はフィルタ2枚の濃度と差はみられなかった。

以上より，BeP，DBahA及びBgPeが十分定量可能なフィルタ2枚を一つの試料として，分析に供することとした。

表 3 各フィルタ枚数を抽出した試料溶液中のPAHs濃度

場所	フィルタ枚数	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	BaP	DBahA	BgPe	IDP
輪島	1	1.3	0.91	0.28	0.75	0.62	0.95	0.37	0.46	0.07	0.66	0.78
	2	3.0	2.2	0.69	1.9	1.7	2.5	1.0	1.3	0.17	2.3	2.1
	4	3.0	2.3	0.73	1.7	1.9	2.6	1.0	1.3	0.19	3.2	2.6
松任	1	1.2	0.84	0.26	0.79	0.80	1.1	0.41	0.50	0.06	1.2	0.94
	2	3.7	2.7	0.80	2.1	2.0	2.9	1.2	1.5	0.19	3.3	2.5
	4	3.7	3.0	1.1	2.4	2.5	3.4	1.4	1.9	0.25	4.3	3.3
定量下限値		0.2	0.05	0.05	0.05	0.5	0.2	0.05	0.05	0.05	0.5	0.05

単位 ng/mL

3・4 添加回収試験の結果

添加回収試験は、ブランクフィルタ2枚に11物質混合標準品溶液を各物質が40ng含まれるよう添加し、試料と同様に分析し、回収率を試行数12の平均値で求めた。その結果、4環化合物であるFlu及びPyrの回収率は77%と若干低めであり変動も大きかったが、他の9物質の回収率は、88～97%と良好な結果が得られた。環境大気中の多くのPAHsは、蒸気圧や気温によって気相と粒子相に分配しており、通常気温であれば、2, 3環のPAHsは気相、5環以上のPAHsは粒子相、4環のPAHsは両方の相に存在するが、気温が低いほど粒子相により多く分配すると言われている³⁾⁴⁾。FluとPyrの

回収率が若干低く変動が認められる理由として、これら物質は、試験操作中の窒素濃縮等で気相に移行する割合が多いためと推測される。

3・5 PAHs濃度及びPM_{2.5}の質量濃度

PM_{2.5}中のPAHs濃度の結果を表4に示す。調査地点別における年平均値を物質別に見ると、各調査地点ともFlu及びBgPeが高く、DBahAが最も低い値を示し、その濃度差は10倍程度であった。

次に、PM_{2.5}中のPAHs濃度及びPM_{2.5}の質量濃度を季節別、調査地点別に表したグラフを図5に示した。PAHs濃度を調査地点別に見ると、松任局が最も高く、西二又と輪島局は同程度であった。次に季節別に見ると、

表4 石川県内におけるPM_{2.5}中のPAHs濃度

	4環				5環					6環	
	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	BaP	DBahA	BgPe	IDP
西二又	74	55	13	33	37	47	17	21	6.5	55	41
輪島局	63	51	16	34	39	51	55	20	5.0	71	47
松任局	90	67	20	51	60	77	30	34	8.6	110	78
全体平均	76	58	16	39	45	58	34	25	6.7	79	56

測定値は年平均値，単位 pg/m³

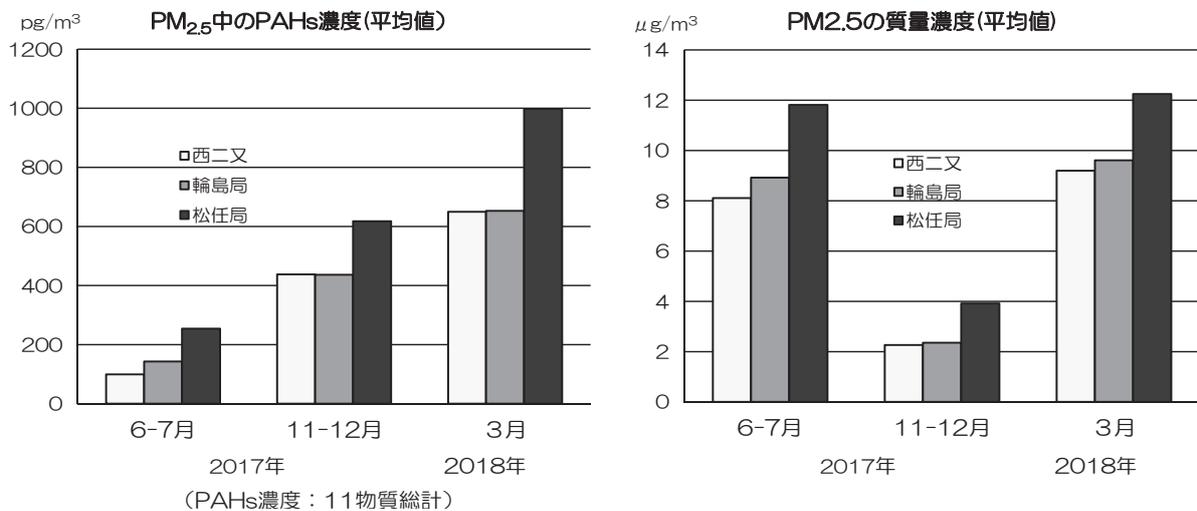


図5 PM_{2.5}中のPAHs濃度及びPM_{2.5}の質量濃度との比較

表5 PM_{2.5}中とTSP中のPAHs濃度の比較

調査地点	本研究					Tang, N. et al., (2015)			Tang, N. et al., (2015) と本研究の比較			中村他 (2012)		
	輪島市西二又					TSP			PM _{2.5} /TSP			長崎県大村市		
試料	PM _{2.5}					TSP			PM _{2.5} /TSP			PM _{2.5}	TSP	PM _{2.5} /TSP
採取年	2017-2018					2004-2014			—			2012		
採取月	6	11-12	3	寒候期 11, 12, 3	年間 平均	寒候期 11~5	暖候期 6~10	年間 平均	寒候期 11~5	暖候期 6~10	年間 平均	3/7~4/24		
試料数	7	14	7	21	28	280	175	455	—	—	—	49		
合計 11PAHs	99	438	650	508	406	—	—	—	—	—	—	1220	1580	77.2
合計 9PAHs	84	390	594	458	364	670	170	478	68.4	49.6	76.3	1020	1360	75.0
単位	平均値, pg/m ³					平均値, pg/m ³			(%)			平均値, pg/m ³	(%)	

3月が最も高く、次いで11-12月が高く、6-7月が最も低くなった。PM_{2.5}のPAHs濃度が高くなる時期は、中国で石炭やバイオマス燃料の使用が増大する時期（10月～3月）と一致していた。早川らが西二又で行った大気粉塵中のPAHsの調査において、中国の石炭暖房の使用期間に大気中の3～6環PAHsの濃度が上昇し、この濃度上昇のほとんどは中国東北部からの飛来によることが明らかとされており⁵⁾⁶⁾、本調査でもこれに合致する結果となり、大陸からの影響が大きいことが示唆された。

一方、PM_{2.5}の質量濃度については、3月及び6-7月に高く、11-12月が最も低くなった。冬季に質量濃度が極端に低い理由としては、北陸の冬季は気候的に湿度が高く降雨が多いため、レインアウト及びウォッシュアウトにより総大気浮遊粒子状物質（以下、TSPという。）量が減少⁷⁾、PM_{2.5}の質量濃度も低くなると考えられる。

PM_{2.5}中のPAHs濃度とPM_{2.5}の質量濃度を比較すると、これらに季節変動の一致は見られなかったことから、両者の関連は低いことが示唆された。なお、輪島局のPM_{2.5}中のPAHs濃度は西二又とあまり差がなかったことにより、輪島局は越境汚染の影響を調査するのに適した場所であると考えられる。さらに、松任局のPAHs濃度は西二又及び輪島局と比較し濃度が高いことから、越境汚染に加え、地域的な汚染が影響していることが示唆された。

3・6 PM_{2.5}中のPAHs濃度及び偏在率(PM_{2.5}/TSP)の研究事例との比較

PM_{2.5}中のPAHs濃度とTSP中のPAHs濃度との比較を行った（表5）。比較には、金沢大学環日本海域環境研究センターの唐らのデータ⁸⁾及び長崎県環境保健研究センターの中村らのデータ⁹⁾を用いた。また、比較した調査地点は、西二又と長崎県大村市である。

PM_{2.5}中のPAHs濃度について、本研究の西二又（3月）と長崎県大村市（3-4月）とで比較すると、西二又は大村市の約半分の濃度と低い値であった。このことにより大村市は市の中心部であり、近隣の発生源の影響を受ける効果が効いていると思われる。

次に、西二又におけるPM_{2.5}中のPAHs濃度（BeP、DBahAを除く9物質）とTSP中のPAHs濃度（9物質）を比較した（図6）。TSP中のPAHs濃度は唐ら⁸⁾による2004～2014年の平均値で、暖候期を6～10月、寒候期を11～5月とした。その結果、PAHsの微小粒子（PM_{2.5}）への偏在率（PM_{2.5}/TSP）は、暖候期で約50%、寒候期で約68%であった。さらに、西二又（寒候期）と長崎県大村市（3月）との偏在率を比較したところ、長崎県は75.0%であり、西二又と近い値であった。PAHsは微小粒子側に多く含まれる傾向があり、その偏

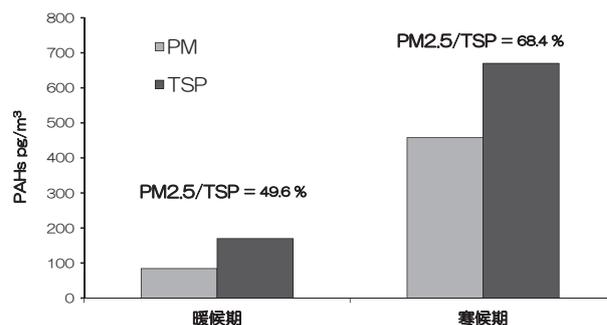


図6 西二又におけるPM_{2.5}中とTSP中のPAHs濃度の比較

在率は暖候期よりも寒候期が高いという、季節変動が明らかとなった。

なお、唐ら⁸⁾によると、西二又のTSP中のPAHs濃度は、北京オリンピック（2008年）以前は増加傾向に、それ以降は減少傾向にあると報告されている。よって、2017～2018年のTSP中のPAHs濃度は、2004～2014年の平均値よりも低いものと考えられ、今回示したPAHsの偏在率は過小評価されており、実際には、より微小粒子側に偏在していると考えられる。

4 まとめ

- (1) PM_{2.5}中におけるPAHs11物質について、分析法を検討した結果、良好な回収率が得られ、かつHPLCのクロマトグラム上の分離も良好な分析法を確立した。
- (2) 本県のPM_{2.5}中におけるPAHs濃度レベルは、季節変動があり、3月に最も高く、次いで11-12月に高く、6-7月が最も低くなった。また、大気中PAHs濃度とPM_{2.5}の質量濃度には、季節変動の一致は無かった。
- (3) 西二又におけるPAHsの微小粒子側への偏在率は、暖候期で約50%、寒候期で約68%となった。寒候期については、長崎県大村市と近い値であった。

本研究を実施するにあたり、西二又における試料採取場所の提供及び多環芳香族炭化水素類の分析全般についてご教授いただきました金沢大学環日本海域環境研究センターの早川和一教授、並びに唐寧准教授に深謝いたします。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル，平成25年6月
- 2) 環境省水・大気環境局：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成26年3月
- 3) 濱寛貴，徳田貴裕，伊崎陽彦，大野友子，渡辺有梨，神田哲雄，唐寧，亀田貴之，鳥羽陽，早川和一：金沢市内における大気粉塵中多環芳香族炭化水素およびニトロ多環芳香族炭化水素類の最近12年間の変遷，大

- 気環境学会誌, **47**, 1-8 (2012)
- 4) 吉岡秀俊, 秋山薫, 泉川碩雄: 環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動 (第4報), 東京都環境科学研究所年報, 9-16 (1996)
- 5) 早川和一, 唐寧, 鳥羽陽, 亀田貴之: 東アジアの有害大気汚染, 日本分析化学会機関誌ぶんせき, **6**, 278-284 (2008)
- 6) Xiao-yang Yang, Yumi Okada, Ning Tang, Shiori MATsunaga, Kenji Tamura, Jin-Ming Lin, Takayuki Kameda, Akira Toriba, Kazuichi Hayakawa: Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan, *Atmos. Environment*, **41**, 2710-2718 (2007)
- 7) 石川県: 平成29年度環境大気調査報告書 (資料編), 31 (2018)
- 8) Ning Tang, Mariko Hakamata, Kousuke Sato, Yumi Okada, Xiao-yang Yang, Michiya Tatematsu, Akira Toriba, Takayuki Kameda, Kazuichi Hayakawa: Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons at a Japanese remote background site, Noto peninsula, from 2004 to 2014, *Atmos. Environment*, **120**, 144-151 (2015)
- 9) 中村心一, 田村圭, 山本重一, 山内康生: 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 (2012)