大気中の粒子状多環芳香族炭化水素類の 濃度変動とその関連要因

小田 淳子, 宮川 雅充*

吉備国際大学国際環境経営学部 (〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町8)

*関西学院大学総合政策学部 (〒669-1337 兵庫県三田市学園2-1)

[平成23年2月7日受付, 平成23年8月18日受理]

Factors Governing the Atmospheric Concentration of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Junko ODA and Masamitsu MIYAKAWA *

School of International Environmental Management, Kibi International University
(8 Igamachi, Takahashi, Okayama 716-8508)

* School of Policy Studies, Kwansei Gakuin University
(2-1 Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337)

[Received February 7, 2011; Accepted August 18, 2011]

Summary

In the present study, variations in daily PAH concentrations were investigated in relation to meteorological data and concentrations of other air pollutants in order to verify the effectiveness of the current estimation method. From January 2000 to March 2001, airborne particulates were collected at one site in Okayama, Japan, for 24 h on 7 days each month using a high-volume air sampler equipped with a quartz-fiber filter. The sampling site is in a rural area; however, because the Mizushima industrial zone is located about 15 km southwest of the sampling site and national highway 2 is located about 5 km north of the sampling site, the site usually has high PAH concentrations. From the 105 samples obtained at the sampling site, 23 kinds of PAHs were measured by the gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) method, and the daily concentrations of 16 out of the 23 kinds of PAHs in air were obtained. As a result, large differences in daily total PAH concentrations, which ranged from 0.69 to 83 ng/m³, were observed at the sampling site. This result suggested that the current estimation method was ineffective. For example, there is a possibility of higher health risks being overlooked if the PAH concentrations are not measured on days on which the concentrations are high. Investigations of the relationship between PAH concentration and meteorological data such as wind direction and wind velocity revealed that the PAH concentrations were significantly and positively correlated with the number of hours per day of southwest wind and that the PAH concentrations were significantly and negatively correlated with the average wind velocity. This result implies that the PAH concentrations in air will be influenced by the Mizushima industrial zone, and that the PAH concentrations will be high on days experiencing southwest wind and low wind velocity at the sampling site.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon, benzo[a]pyrene, annual mean concentration, daily variation, meteorological data

1. はじめに

ベンゾ[a]ピレン (以下 BaP) を含む多環芳香族炭化水素類 (以下 PAHs) は, 化石燃料の燃焼により主として人為起源で発生する化学物質である。その発生源は石炭・コークスの焼却炉, 電力プラントなどのほか, 近年ではディーゼル自動車の排出粉じんから検出され, 工業地域の汚染物質および都市型大気汚染の主要構成成分として認識されている。このため, 環境大気中の PAHs 挙動から発生

源を推定する調査研究が以前から盛んに行われてきた^{1,2)}。

大気汚染物質の挙動の特徴として, 時間的, 空間的変動の大きさがあるが, 大気中の PAHs についても同様に, 地点間や季節間のばらつきが大きいことが指摘されている³⁻⁶⁾。BaP は国際がん研究機構 (IARC) により, 発がん性レベル 1 (人発がん性あり) に指定されており, また, 変異原性や環境ホルモン様作用が指摘されて以来, 長期の微量曝露による悪影響が懸念されている。そこで, 測定環境下の汚染状況と人為的発生源からの影響を評価するためには,

連続測定や試料採取頻度の高い調査、解析が必要である。

BaP は 1996 年 5 月公布の大気汚染防止法改正で、有害大気汚染物質の優先取り組み物質に指定されてから、翌年より自治体等の試験研究機関による全国モニタリングが実施されている⁷⁾。有害大気汚染物質モニタリングの調査方法は石英繊維ろ紙装着のハイボリウムエアサンプラーを用いた 24 時間捕集で、原則として月 1 回以上の頻度で測定を実施し、その平均値をもって年間平均濃度と見なしている⁸⁾。全国の BaP モニタリング調査結果によると、2004 年度は 324 地点で 3,647 検体が測定されているが、モニタリング開始後 8 年間で平均月 1 回程度の測定にとどまっている⁹⁾。

しかし、大気汚染物質の濃度は、気象や人間活動の影響を受けて、季節や週内でも変動が大きいことから、月 1 回の測定による少数測定値の年平均値をもって、測定地点の BaP 濃度を適切に評価可能かどうかについては、検討の必要がある。従来の研究では、例えば久保ら¹⁰⁾ が、年に数回の 24 時間測定では PAHs による大気汚染を正確に把握できず、より長時間の捕集が必要であると報告している。また、姫野ら¹¹⁾ は、低濃度の長期曝露の影響が問題になる揮発性有機化合物類 (VOCs) およびダイオキシン類や PAHs などの半揮発性または難揮発性有機化合物類 (SNVOCs) について、測定回数と誤差範囲の関係を検討している。非メタン炭化水素 (NMHC) および浮遊粒子状物質 (SPM) を代表的指標に用いて解析した結果、1 回の捕集時間を 7 日間とすれば誤差範囲を小さくして、効率的に年間平均濃度を推算できると報告している。

一方、大気中の PAHs 捕集においては、捕集中の揮散、あるいは光酸化やオゾン分解などの影響^{6,12)} が誤差要因になる。このため、有害大気汚染物質測定マニュアル¹³⁾ では、連続長期の捕集は行わず、24 時間以上の捕集を行う場合には、24 時間の採取を繰り返して対応することとしている。

以上のことから、著者らは、毎月 24 時間捕集を 1 回とするこれまでの測定頻度に対して、24 時間捕集で連続 7 日間の繰り返し測定を設定し、岡山県南部の田園地域で 15 ヶ月間にわたって大気中の PAHs 濃度を測定した。本研究では、測定結果に基づき、調査地点における大気中 PAHs 濃度の変動を明らかにするとともに、濃度の変動に関連する要因を、気象条件に注目して検討した。さらに、以上の結果をふまえて、大気中 PAHs 濃度の評価方法のあり方について考察を行った。

2. 調査概要

2. 1 調査地点

岡山県環境保健センター(〒701-0298 岡山市内尾 739-1) の 3 階屋上 (地上 10 m) において大気を捕集した。

Fig. 1 に調査地点周辺の地図を示す。この地点は岡山県南部の、日本三大干拓地の一つである児島湾干拓地に位置し、周囲を広大な水田に囲まれている。周辺には点在する民家のほかに事業所はない。しかし、南西方向約 15 km には水島臨海工業地帯が立地し、主な企業は石油精製、石油化学、鉄鋼、電力、自動車、造船、食品等 95 社に達している。北方向約 5 km には、国道 2 号線が西南西から東北東に走り、24 時間交通量は平日 97,000 台/日、休日 80,000 台/日と報告されている¹⁴⁾。

2. 2 調査方法

ハイボリウムエアサンプラー (KIMOTO 製 MODEL-120 F) に石英繊維ろ紙 (Pallflex 社製 2500 QAT-UP) を装着し、流量 1500 L/min で 24 時間大気を捕集した。捕集期間は 2000 年 1 月 24 日～2001 年 3 月 18 日で、毎月 7 日間大気粉じんの採取を行った。試料

Fig. 1 Map of Okayama Prefecture and the sampling site

からの PAHs 抽出・前処理は臨界流体抽出・GC/MS 法を用いて行い、分析装置および条件は既報¹⁵⁾ によった。なお、本研究での検出下限値は 0.01 ng/m³ 以下とした。

2. 3 測定対象

測定対象は大気粉じん中に検出頻度の高い非極性 PAHs 23 成分で、3 環 PAH (phenanthrene, anthracene, dibenzothiophene), 4 環 PAH (fluoranthene, pyrene, benzo[b]fluorene, benz[a]anthracene, chrysene, triphenylene, naphthacene), 5 環 PAH (benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, perylene, 3-methylcholanthrene, dibenz[a, h]anthracene, dibenz[a, c]anthracene), 6 環 PAH (benzo[ghi]perylene, indeno[1, 2, 3-cd]pyrene, dibenzo[a, h]pyrene), 7 環 PAH (coronene) である。なお、測定上、GC クロマトグラムではピーク分離のできない PAH があるため、23 成分 20 種類として扱った。

2. 4 常時監視項目および気象データ

大気の常時監視項目 (二酸化硫黄 SO₂, 二酸化窒素 NO₂, 窒素酸化物 NO_x, メタン CH₄, 非メタン炭化水素 NMHC, 浮遊粒子状物質 SPM, オキシダント Ox) は調査地点から 2 km 西方に位置する興除測定局 (一般環境大気測定局のひとつ) の自動測定機データを使用した。

気温、風速、風向、湿度、日射量、放射収支および大気安定度を含む気象データは、岡山県環境保健センターで測定された自動測定機データを使用した。

なお、これら常時監視項目および気象データは大気粉じんの採取時間帯に合わせて 1 時間値を抽出し、24 時間の算術平均値を解析に使用した。

3. 結果

3. 1 大気中 PAHs 濃度の変動

ハイボリウムエアサンプラーで採取した 105 日間の大気中粉じん濃度は 9.4 ~ 150 µg/m³ (平均および標準偏差 47 ± 72 µg/m³) であった。一方、検出された総 PAHs の大気中濃度は 0.69 ~ 83 ng/m³ (平均および標準偏差 10 ± 26 ng/m³) であり、大気粉じん濃度と比較して、より大きな日変動が観測された。

Fig. 2 に、検出頻度が高かった PAHs 16 種類の濃度変動を示す。Fig. 2 (a) には、平均値および標準偏差を示している。Fig. 2 (b) には、95 % 値, 75 % 値, 中央値, 25 % 値, 5 % 値を、箱ひげ図として示している。なお、図中に、最大値およ

Fig. 2 Concentration variation in PAHs at the sampling site

Phen: phenanthrene, Anth: anthracene, Fluo: fluoranthene, Pyre: pyrene,
 B[b]flu: benzo[b]fluorene, B[a]A: benz[a]anthracene, Tri/Chr: triphenylene+chrysene,
 B[b]F/B[j]F: benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene, B[k]F: benzo[k]fluoranthene,
 B[e]P: benzo[e]pyrene, B[a]P: benzo[a]pyrene, Pery: perylene,
 DBA: dibenz[a,h]anthracene+dibenz[a,c]anthracene, B[ghi]P: benzo[ghi]perylene,
 IndPy: indeno[1,2,3-cd]pyrene, Coro: coronene

び最小値も示している。測定期間中、anthracene, benzo[b]fluorene, perylene, dibenz[a,h]anthracene+dibenz[a,c]anthraceneは低濃度で変動幅も小さかったが、その他のPAHsは測定日による濃度変動が大きかった。Benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluorantheneは $0.14 \sim 15 \text{ ng/m}^3$ （平均および標準偏差 $1.9 \pm 2.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ）で変動し、最高濃度を示した。一方、発がん性の指摘されているBaPは $0.026 \sim 8.1 \text{ ng/m}^3$ （平均および標準偏差 $0.85 \pm 1.1 \text{ ng/m}^3$ ）で変動が比較的大きかった。

3. 2 大気中PAHs濃度の変動と常時監視項目との関連

工場・事業所などの燃焼施設（固定発生源）や自動車（移動発

源）では、化石燃料が燃焼すると、構成元素である硫黄、窒素、炭素の酸化により硫黄化合物、窒素化合物、VOCs等の炭化水素類が形成されるほか、不完全燃焼により粒子状物質やPAHsおよびダイオキシン類なども生成される。PAHsの発生源が周辺にある場合には、PAHs以外の大気汚染物質との関連を考察することが、発生源寄与の推定に有効であることに着目し、大気中のPAHs濃度と常時監視項目の間で相関分析を行った。本研究では、危険率1%未満の場合を「有意な相関」と判定した。

Table 1に、有意な相関が認められたものについて、Pearsonの相関係数を示す。大気中のPAHs成分は、近傍の興除測定局で測定された SO_2 , NO_2 , NO_x , NMHC, SPMのデータと有意な正の

相関が得られた。このことから、本研究の調査地点の PAHs 濃度は、周辺にある発生源の影響を受けていることが推察された。一方、benz[a]anthracene 以上の分子量を有する PAHs の濃度と O_x との間に、有意な負の相関が認められた。このことは、 O_x 濃度が上昇すると大気中の PAHs 濃度が減少することを意味している。このような結果となった要因としては、PAHs がその化学的特性のため、大気中のオゾンや光により化学変化を受けやすいこと¹²⁾、分解や酸化体が形成されること^{16,17)} などが挙げられる。

3. 3 大気中 PAHs 濃度の変動と気象データとの関連

Fig. 3 に、105 日間における総 PAHs の濃度変動と気温の関係を示す。図中の数値は毎月 7 日間の測定結果の平均濃度を示している。8 月および 9 月は平均濃度 2.6 および 2.4 ng/m^3 で低値を示したが、7 月および 12 月はともに 23 ng/m^3 で高値を示した。特に 12 月には 83 ng/m^3 と突出した濃度が観測されるなど、105 日間の濃度変動は気温に追従しない動きを示した。ろ紙採取法による大気中 PAHs 濃度の測定では、一般に夏季よりも冬季に高くなる傾向がある⁵⁾。これは、冬季に燃料使用量が多くなるため、大気中に放出・拡散される PAHs が増えることによる。また、PAHs の昇華性が夏

Table 1 Pearson correlation coefficients between PAH concentrations and other pollutant concentrations

PAH	Ring-Number	SO ₂	NO ₂	NO _x	CH ₄	NMHC	SPM	O _x
phenanthrene	3	0.41	0.59	0.52	0.26	0.37	0.33	—
anthracene	3	0.48	0.48	0.38	0.38	0.45	0.42	—
fluoranthene	4	0.50	0.55	0.54	0.36	0.51	0.50	—
pyrene	4	0.47	0.52	0.58	0.34	0.58	0.52	—
benzo[b]fluorene	4	0.41	0.51	0.63	—	0.61	0.49	—
benz[a]anthracene	4	—	0.45	0.73	—	0.69	0.46	-0.29
triphenylene+chrysene	4	0.27	0.61	0.78	—	0.65	0.43	-0.27
benzo[b]fluoranthene +benzo[j]fluoranthene	5	0.33	0.54	0.69	0.33	0.72	0.57	-0.34
benzo[k]fluoranthene	5	0.46	0.56	0.63	0.50	0.68	0.55	-0.32
benzo[e]pyrene	5	0.41	0.52	0.68	0.39	0.75	0.60	-0.30
benzo[a]pyrene	5	0.38	0.51	0.68	0.38	0.72	0.56	-0.28
perylene	5	0.50	0.57	0.64	0.44	0.70	0.56	—
dibenz[a,h]anthracene+dibenz[a,c]anthracene	5	0.51	0.58	0.59	—	0.66	0.58	—
benzo[ghi]perylene	6	0.35	0.53	0.70	0.34	0.74	0.56	-0.31
indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	0.30	0.45	0.69	0.34	0.73	0.55	-0.32
coronene	7	0.28	0.50	0.67	—	0.72	0.56	—
ΣPAH	—	0.38	0.56	0.72	0.35	0.73	0.57	-0.29

The Pearson correlation coefficients which were considered statistically significant (p -values < 0.01) were shown.
“—” indicates “not statistically significant.”

Fig. 3 Relationship between daily variation of total PAH concentrations and temperature
The numerical value means monthly average of total PAH concentration

季より低いので、粒子からの揮散が少ないと考えられる¹⁸⁾。しかし、本調査地点では異なる傾向が見られており、このことは前節で述べたように、周辺にある発生源の影響と考えられる。

発生源から排出されて、やがて調査地点に到達する大気汚染物質は、気象要因による影響を受けている。そこで、大気中 PAHs 濃度と風向を除く気象データとの間で相関分析を行い、両者の関係を考察した。

Table 2 に、有意な相関が認められたものについて、Pearson の相関係数を示す。5 環式以上の分子量を有する PAHs と風速との間に、有意な負の相関が得られたが、気温、湿度、日射量、放射収支、大気安定度との関連性は低かった。大気中では、5 環式以上の分子量を有する PAHs は粒子状で存在する比率が高いため^{6, 18, 19)}、5 環式以上の PAHs において、風が強い日には粉じんの拡散により濃度低下がおこり、弱い日には粉じん濃度の上昇により PAHs 濃度が高くなるなど、主に風速の影響を受けると考えられた。

3. 4 大気中 BaP 濃度の変動と風速・風向との関連

有害大気汚染物質モニタリングの測定では、大気中 PAHs のうち BaP のみが優先取り組み物質に指定されており、岡山県内において大気中 BaP 濃度のモニタリングが行われている。そこで、調査地点の大気中 BaP が、同じ岡山県内のその他の地域と比較して、どの程度のレベルに位置するかを調べるため、既存データとの比較を行った。

Table 3 に、調査地点の結果と併せて、本研究の調査時期と同年の岡山県の有害大気汚染物質モニタリング調査結果⁹⁾を示す。本研究で検出された大気中 BaP 濃度の平均値は 0.85 ng/m³であり、市街地の 3 調査地点や道路沿道よりも高く、発生源周辺地域の 4 調査地点の中間に位置した。しかしながら、調査地点の最大値は 8.1 ng/m³を示しており、調査地点が広大な田園地域に位置するにもかかわらず、発生源周辺の倉敷市モニタリング地点と同レベルにあった。なお、Table 3 には、濃度の変動を比較するため、最大値

Table 2 Pearson correlation coefficients between PAH concentrations and meteorological data

PAH	Ring-Number	Wind velocity	Atmospheric temperature	Humidity	Solar radiation	Radiation balance	Stability of atmosphere
phenanthrene	3	—	—	—	—	—	—
anthracene	3	—	—	—	—	—	—
fluoranthene	4	—	—	—	—	—	—
pyrene	4	—	—	—	—	—	—
benzo[b]fluorene	4	—	—	—	—	—	—
benz[a]anthracene	4	—	—	—	—	—	—
triphenylene+chrysene	4	—	-0.29	—	—	—	—
benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene	5	-0.28	—	—	—	—	—
benzo[k]fluoranthene	5	-0.28	—	—	—	—	—
benzo[e]pyrene	5	-0.29	—	—	—	—	—
benzo[a]pyrene	5	-0.26	—	—	—	—	—
perylene	5	—	—	—	—	—	—
dibenz[a,h]anthracene+dibenz[a,c]anthracene	5	—	—	—	—	—	—
benzo[ghi]perylene	6	-0.30	—	—	—	—	—
indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	-0.29	—	—	—	—	—
coronene	7	-0.29	—	—	—	—	—
ΣPAH	—	-0.27	—	—	—	—	—

The Pearson correlation coefficients which were considered statistically significant (p -values < 0.01) were shown.
 “—” indicates “not statistically significant.”

Table 3 Comparison of BaP concentrations between the sampling site and other areas in Okayama⁹⁾

Classification	Location	Number of sample	Mean value (ng/m ³)	Minimum value (ng/m ³)	Maximum value (ng/m ³)	Max./Min.
Sampling site (this study)	Okayama city	105	0.85	0.026	8.1	310
Residential areas in medium cities	Okayama city	12	0.44	0.16	1.0	6.3
	Kurashiki city	12	0.55	0.095	1.4	15
	Tsuyama city	12	0.33	0.10	1.0	10
Residential areas close to factory zone	Okayama city	12	0.48	0.13	0.91	7.0
	Kurashiki city	12	2.7	0.12	8.4	70
	Tamano city	12	0.4	0.081	0.98	12
	Kasaoka city	12	1.3	0.19	4.4	23
Roadside area	Hayashima chow	12	0.66	0.23	1.7	7.4

の最小値に対する比 (Max./Min.) を示している。調査地点の BaP 濃度は 310 倍と大きく変動したのに対し、県下 8 地点のモニタリング測定結果では 6.3 ~ 70 倍程度で、変動が小さかった。

以降では、風速および風向に注目して、調査地点における BaP 濃度が高濃度となる日の条件を明らかにすることを試みた。

Fig. 4 に、調査地点における大気中 BaP 濃度および風速の日変動を示す。この場合の風速は自動測定機の 1 時間値を用いて試料採取日の時間帯における平均値を求めたものである。Table 2 で大気中 BaP 濃度は風速との間に負の相関 (Pearson の相関係数: -0.26) が認められているとおり、BaP の変動は風速と相反する動きが観測された。Fig. 3 で PAHs の月平均濃度が高濃度を示した 7 月および 12 月には、BaP の月平均濃度が各々 2.3 ng/m^3 および 1.8 ng/m^3 と高かった。一方、PAHs 濃度が低濃度を示した 8 月および 9 月には、BaP の月平均濃度は 0.19 ng/m^3 および 0.16 ng/m^3 で低かった。

Fig. 1 に示したように、調査地点周辺の発生源としては、南西方向の水島臨海工業地帯と北方向の国道 2 号線が挙げられる。調査期間における 1 時間ごとの風向の出現頻度を求めると、PAHs が高濃度を示した 7 月には、南南西～西南西の風の時間数が 79/168 で約半数を占めたのに対し、PAHs が低濃度を示した 8 月および 9 月では北北西～北北東の風の時間数が 64/168 および 54/168 で約 1/3 を占めていた。一方で、12 月には、西～北の風が平均的に入っていた。

調査期間において、PAHs が高濃度を示した 7 月 10 日、7 月 16 日、12 月 15 日および翌年 3 月 18 日の BaP 濃度は 3.2 ng/m^3 、 3.6 ng/m^3 、 8.1 ng/m^3 および 4.1 ng/m^3 の高値を観測した。Fig. 5 に、BaP 高濃度の 4 日間における風向の出現頻度を示す。BaP が高濃度であった日には、いずれも南南西と南西の風が卓越して入っていることが確認された。

次に、各測定日の時間中に出現した 16 方位別の風向の頻度を求めたのち、BaP 濃度と風向との間で相関分析を行った。その結果、南南西～南西と BaP 濃度との間に、各々、相関係数 0.33 および 0.53 で、有意な相関が認められた。調査地点の南西には水島臨海工業地帯があり、Table 1, Table 2, Fig. 4 および Fig. 5 から、大気

中 BaP 濃度は工業地帯からの風速・風向の影響を受けていると考えられた。一方、調査地点の北方向に走る国道 2 号線からの風向については、顕著な関連が認められなかった。

最後に、BaP の濃度を目的変数、風向 (南西であった時間数、北であった時間数) および平均風速を説明変数とした重回帰分析を行った。Table 4 にその結果を示す。なお、表には、参考のため 6 環 PAH の benzo[ghi]perylene の場合の結果も示している。どちらの解析でも、風向 (南西) については有意な正の関連、平均風速については有意な負の関連が認められた。すなわち、調査地点における PAHs 濃度は、風速があまり速くなく、風向が南西の場合、高い値を示す傾向があることが確認された。重回帰分析の結果、調査地点における BaP 濃度については、濃度変動の約 25 %が、benzo[ghi]perylene については、濃度変動の約 23 %が風向 (南西であった時間数、北であった時間数) および平均風速で説明された。以上の結果は、調査地点の PAHs 濃度は、工業地帯からの風向、風速によって大きく変化することを示しており、これらの要因をもとにすれば、大気中の粒子状 PAHs 濃度が高濃度となる日をあらかじめ知ることが可能であることを意味する。

4. 考察

本研究では、岡山県南部の田園地域に位置する岡山県環境保健センター屋上において、毎月 7 日間 15 ヶ月にわたり大気粉じんを捕集して PAHs 濃度の測定を行い、大気中 PAHs 濃度の変動を明らかにした。また、気象条件などに注目して、PAHs 濃度の変動に関連する要因についても検討した。

2000 年 1 月から 2001 年 3 月の 105 日間に観測された大気中総 PAHs 濃度は $0.69 \sim 83 \text{ ng/m}^3$ (平均および標準偏差 $10 \pm 26 \text{ ng/m}^3$) であり、最大値と最小値を比較すると、約 119 倍の変動を示した。大気中 BaP 濃度についてみると、 $0.026 \sim 8.1 \text{ ng/m}^3$ (平均および標準偏差 $0.85 \pm 1.1 \text{ ng/m}^3$) であり、最大値と最小値の比較で約 310 倍の変動を示した。

同様の結果は、既報においてもみられる。例えば、1 節で述べた

Fig. 4 Relationship between daily variation of BaP concentration and wind velocity
The numerical value means monthly average of BaP concentration

ように、大気中 PAHs 濃度の変動については、久保ら¹⁰⁾ が交通量の多い交差点、住宅地、山間部の3地点で24時間捕集の調査をそれぞれ延べ33回、37回、3回行い、BaPを含む6 PAHsの1週間の日変動および年間変動を報告している。これによると、交差点と住宅地では1週間で各々8～20倍と20～50倍の変動があり、さらに住宅地の大気中 PAHs 濃度は年間で60～90倍変動した。本研

Fig. 5 Hourly wind roses for the sampling site on the days experiencing high concentration of BaP over 3 ng/m³

Table 4 Results of the multiple regression analysis on BaP and benzo[ghi]perylene

BaP ($R^2=0.247$)		
Explanatory variable	β	p -value (two-tailed)
Number of hours per day (southwest wind)	0.345	<0.001
Number of hours per day (north wind)	-0.174	0.057
Average wind velocity (m/s)	-0.331	<0.001
benzo[ghi]perylene ($R^2=0.233$)		
Explanatory variable	β	p -value (two-tailed)
Number of hours per day (southwest wind)	0.283	0.003
Number of hours per day (north wind)	-0.187	0.042
Average wind velocity (m/s)	-0.358	<0.001

Two-tailed p -values <0.01 were considered statistically significant.

究の場合、調査地点が田園地域であるにもかかわらず、久保らの交差点や住宅地を超える変動を示しており、周辺にある発生源の影響を受けていると考えられた。調査地点は南西方向約15 kmに水島臨海工業地帯、北方向約5 kmに国道2号線が位置しているが、3節で述べたように、調査地点の PAHs 濃度は、水島臨海工業地帯の影響を強く受けていると考えられた。

通常、BaPなどの PAHs 濃度は、自治体による有害大気汚染物質モニタリングにみられるように、月1回程度の測定による少数測定値の年平均値をもって評価されている。そこで、15か月間の毎月の最小値(0.026～1.2 ng/m³)を月1回の測定値とみなしたとき、および、毎月の最大値(0.28～8.1 ng/m³)を月1回の測定値とみなしたときのそれぞれについて、平均値を算出した。その結果、平均値は、それぞれ0.24 ng/m³、2.1 ng/m³となった。本研究で得られた15か月間105試料の平均値(0.85 ng/m³)と比較すると、最小値のみでは0.28倍の過小評価、最大値のみでは2.5倍の過大評価をする可能性があることになる。また、最小値のみの場合と最大値のみの場合では、得られる平均値に1桁の違いが認められる。

本研究の結果は、工業地帯の発生源の影響を受けやすいと考えられる地域の場合に、月1回程度の少数測定値で年平均値とする方法では測定地点の PAHs 濃度を適切に評価することは困難であることを示唆している。特に、BaPのように発がん性が指摘されている物質の場合、測定日に高濃度日が含まれていないと、発がんリスクを過小評価してしまう可能性があり、看過し得ないところである。

大気汚染物質の濃度変動の問題に対して、適切に濃度を把握するための解決策として、測定回数を増やすことが考えられる。例えば、姫野ら¹¹⁾は、捕集時間を長くするか年間測定回数を増やすことで年平均値の分布幅は小さくなるが、年平均値の精度を考えた効率的な測定計画を検討する場合、捕集時間は7日間、少なくとも四季に分けて年4回以上の測定を行うことが誤算範囲を小さくする上で有効と結論づけている。本研究で対象とした大気中 PAHs の測定では、捕集時間を長くすることは試料の揮散と酸化分解の影響の理由から避けねばならないが、年間測定回数を増やすことは調査地点の濃度を適切に評価することに繋がると考えられる。また、本研究のように発生源の影響が明らかな調査地点の場合には、濃度変動の関連要因を発生源に注目して解析することで、年間測定回数を過度に増やすことなく、高濃度日となる日を推定することが可能と考えられる。例えば、調査地点の大気中 BaP 濃度は約310倍の変動を示したが、風向(南西であった時間数、北であった時間数)および平均風速によって、その変動の約25%を説明可能であることが明らかとなった。よって、PAHs 濃度の調査においては、風向、風速等も考慮することで、PAHs 濃度が高値を示す日を見逃さないように注意する必要があるだろう。本研究の調査地点においては、風速があまり速くなく、風向が南西である日の測定を行うことが必要と考えられる。

要 約

1997年に自治体による有害大気汚染物質モニタリングが開始されて以降、ベンゾ[a]ピレン(BaP)の大気中濃度は毎月一回の測定値の年平均値をもって評価されていることが多い。しかしながら、発生源の影響を受けやすい調査地点では、BaPのような多環式芳香族炭化水素類(PAHs)は濃度の日変動が大きく高濃度日を生じる可能性があるため、少数測定値の年平均値をもって PAHs 濃度を適切に評価することは困難と考えられる。本研究では、毎月一回の測定値の年平均値に基づいた PAHs 濃度の評価の妥当性を検証することを目的として、PAHs 濃度の日変動と気象データ等との関連を調

査した。

石英繊維ろ紙を装着したハイボリウムエアサンプラーを使用し、毎月7日間24時間の単位で、2000年1月から2001年3月に大気粉じんを岡山県の1地点において採取した。なお、調査地点は田園地域内にあるが、南西方向約15 kmに水島臨海工業地帯、北方向約5 kmに国道2号線が位置しており、高いPAHs濃度を示すことがある。得られた大気粉じん試料105検体を用いて23種類のPAHsをGC/MS法により測定し、16種類のPAHsにおける大気中の日変動を調べた。その結果、総PAHs濃度は0.69～83 ng/m³であり、日変動が極めて大きいことが明らかになった。この結果は、PAHsの高濃度日に測定が行われていなければ、健康リスクを過小評価してしまう危険性があることを意味しており、毎月一回の測定値の年平均値では、PAHs濃度を適切に評価できないことを示唆している。

PAHs濃度と気象データとの関連について検討した結果、PAHs濃度は南西の風向（南西であった時間数）について有意な正の関連、平均風速について有意な負の関連が認められた。このことは、調査地点における大気中PAHs濃度は南西方向の風があり風速が弱い日に高くなることを示しており、水島臨海工業地帯の影響を強く受けていると考えられた。このように調査地点の気象データを考慮することは、PAHsが高濃度となる日を予め知ることが可能であることを意味している。

文 献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) Perez, S., Dachs, J. and Barcelo, D.: Sea breeze modulated volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Masnou Harbor (MW Mediterranean Sea). *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3794-3802 (2003)
- 4) Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G. and Rosenberg, B.: Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and Organochlorine Pesticides. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5763-5773 (2005)
- 5) Tsapakis, M. and Stephanou, E.G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6584-6590 (2005)
- 6) Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Offenbrg, J.H., Dachs, J., Reinfelder, J.R., Nelson, E.D., Thomas, R., Glenn, IV. and Eisenreich, S.J.: Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast region. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5550-5559 (2005)
- 7) 環境省:「大気汚染防止法の一部を改正する法律の施行について」, 環大規31号, 1997年2月12日公布
- 8) 環境省:「有害大気汚染物質モニタリング指針」, 1997年2月12日公布
- 9) 環境省環境管理局大気環境課・環境省環境管理局自動車環境対策課:「2004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」, 2005年9月30日公表
- 10) 久保 隆, 小野敏路, 浦野紘平:多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, **37**, 131-140 (2002)
- 11) 姫野修司, 浦野紘平:長時間捕集による年間平均濃度の推定精度の向上, 大気環境学会誌, **38**, 67-77 (2003)
- 12) 石西 伸, 児玉 泰訳: PAHs 式芳香族炭化水素とアザアレーン化合物の化学反応性, pp59-76, 「環境汚染物質の生体への影響14 粒子状多環式有機物質」, 東京化学同人, 東京 (1981)
- 13) 環境省水・大気環境局大気環境課:第8章大気中の多環芳香族炭化水素多成分測定方法, p208, 「有害大気汚染物質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」, 2008年10月
- 14) 岡山県土木部道路建設課:平成11年度道路交通情勢調査結果表(道路交通センサス), 岡山 (2001)
- 15) 小田淳子:大気粉じん中多環芳香族炭化水素類の多成分同時抽出における超臨界流体抽出法の適用, 分析化学, **48**, 595-607 (1999)
- 16) Oda, J., Maeda, I., Mori, T., Yasuhara, A. and Saito, Y.: The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulates organic particulates as affected by air pollution sources. *Environ. Technology*, **19**, 961-976 (1998)
- 17) 小田淳子, 安原昭夫, 松永和義, 斎藤 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)
- 18) Aceves, M. and Grimalt, J.O.: Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2896-2908 (1993)
- 19) 松下秀鶴:多環芳香族炭化水素の環境分布, pp61-91, 「大気汚染物質レビュー 多環芳香族炭化水素」, 河合清之他編集, 日本科学技術情報センター, 東京 (1984)