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

小田 淳子^{1)*}, 西川 雅高²⁾, 黄 業茹³⁾, 全 浩³⁾

¹⁾岡山県環境保健センター (〒701-0298 岡山県岡山市内尾739-1)

*現住所: 岡山県倉敷地方振興局 (〒710-8530 岡山県倉敷市羽島1083)

²⁾国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

³⁾日中友好環境保護中心 (〒100029 中国北京市長陽区)

[平成14年11月7日受理]

Profiling Characteristics of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Beijing, Yinchuan and Chengdu, China

Junko ODA^{1)*}, Masataka NISHIKAWA²⁾, Yeru HUANG³⁾ and Hao QUAN³⁾

¹⁾Okayama Prefectural Institute for Environmental Science and Public Health
(739-1 Uchio, Okayama 701-0298)

* Present Address: Kurashiki Regional Development Bureau
(1083 Hashima, Kurashiki, Okayama 710-8530)

²⁾National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053)

³⁾Sino-Japan Friendship Center for Environmental Protection
(Chaoyangqu, Beijing 100029, P.R.China)

[Received November 7, 2002]

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 63 samples of airborne particulate matter collected from 1998 to 2000 in Beijing, Yinchuan and Chengdu, China were analyzed. The average concentrations of total PAHs ($\Sigma 23\text{PAHs}$) found in the air samples were $323 \pm 431 \text{ ng/m}^3$ ($545 \pm 592 \text{ }\mu\text{g/g}$) in Beijing, $898 \pm 902 \text{ ng/m}^3$ ($1135 \pm 1357 \text{ }\mu\text{g/g}$) in Yinchuan and $249 \pm 203 \text{ ng/m}^3$ ($566 \pm 321 \text{ }\mu\text{g/g}$) in Chengdu. The airborne concentrations of PAHs in China were approximately 35 to 450 times higher than those collected during the same time period in Okayama, Japan, 20 to 80 times higher than those of Santiago, Chile, and were similar to those of Chicago which is influenced by surrounding heavy industry. Seasonal variation was observed in the concentration profiles of PAHs and the ratios of individual PAHs to total PAHs for the three cities. The ratio of 4-ring PAHs to total PAHs increased in winter: it is recognized that coal-burning (for heating in winter) yields higher ratios of 4-ring PAHs to total PAHs than does petroleum combustion. The ratios of the concentrations of the individual PAHs to the benzo[*e*]pyrene concentration (BeP ratio) and significant molecular diagnostic ratios were used to fingerprint the airborne PAHs in the three cities, and these were compared with the patterns of the different sources. The ratios patterns from coal combustion

were evident in the samples from all three cities. Additionally, the characteristic pattern from automobile exhaust was evident in Beijing, that from coal used for steam power generation was seen in Chengdu, and that from domestic coal-burning was predominant in Yinchuan.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon, China, airborne particulate, coal, molecular marker

1. はじめに

中国は東アジア最大の国土と人口を有する国である。鉱業も盛んで、石炭、鉄、銅、アルミニウム、タングステン、アンチモン、モリブデン、錫、マンガン、鉛、亜鉛、水銀等の埋蔵量と産出量は世界有数である。特に石炭については、1996年の生産量が約14億トン、国内石炭消費量も年間約10億トン強といずれも世界最大である^{1,2)}。1990年代の中国経済の急激な発展はこの石炭エネルギーに支えられてきたが、その代償として深刻な大気汚染をもたらした。中国の大気汚染の特徴は石炭燃焼によって排出する二酸化硫黄 (SO₂) と煤じんによる「煤煙型大気汚染」と言われている³⁾。一方、北京、上海などの巨大都市では、自動車台数が年々驚異的に増加しており、欧米や日本で問題となっている「都市型大気汚染」の様相も見え始めている。中国では、経済進展に見合うほどの排出源対策が充分に行われているとは言い難く、都市部の大気汚染がますます顕在化していることがうかがわれる。化石燃料の燃焼過程で発生する多環芳香族炭化水素類 (PAHs) も例外ではなく、SO₂等と同様に厳しいレベルにあると懸念される。しかし、中国都市大気中の PAHs の現状を把握できるようなデータがほとんどなく、わずかにスポット的観測データ⁴⁾しか見当たらないのが現状である。東アジア地域の様々な物質による環境負荷を考えると、中国の都市大気環境質に関する科学的情報は非常に重要であり、PAHs もその重要な大気質の一つである。本研究では、中国の首都である北京の大気粉じんを3年間定期的に捕集し、その中に含まれる粒子状 PAHs の経年変化をモニタリングした結果について解析した。また、北京と都市形態が異なる二省都 (銀川、成都) も並行観測し、中国3都市の PAHs に関するそれぞれの地域の特徴や排出源との関連について検討したところ、多数の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 調査方法

中国は地形、気候とも複雑・多様に変化に富み、その行政区画は23省、5自治区、4直轄市、2特別行政区で構成されている。本調査は地形、気候、地域の成り立ちが異なっている北京 (Beijing, 北京市の省庁)、銀川 (Yinchuan, 寧夏回族自治区の省都)、成都 (Chengdu,

四川省の省都) の3都市を対象として1998~2000年に行った。その3都市の地域情報を Table 1 にまとめた。

サンプリングは石英繊維ろ紙 (PALLFLEX 製, 2500QAT-UP) を装着したハイボリウム・エアサンプラーを使用し24時間捕集を行った。捕集は毎月5日及び20日を基本とし、月に1~2回行った。北京のモニタリングは市街地北西四環路傍に位置する日中友好環境保全センター屋上 (地上高54m)、銀川のモニタリングは開発区にある寧夏環境保全研究所屋上 (地上高20m)、成都のモニタリングは市内にある大学の成都利口学院5階図書館屋上 (地上高20m) で行った。分析に供した試料数は北京の大気粉じん35検体 (調査期間: 1998年1月~2000年12月)、銀川の大気粉じん12検体 (調査期間: 1998年1月~1998年12月)、成都の大気粉じん16検体 (調査期間: 1999年10月~2000年7月) の計63試料である。

また、関連試料として、大同 (Datong)、銀川 (Yinchuan)、蘭州 (Lanzhou)、大連 (Dalian)、重慶 (Chongqing) を産地とする石炭、大同産の低硫黄石炭 (low sulfur, 硫黄分 1 % 以下)、タドン (Charcoal briquette, 一般家庭用の練炭)、火力発電所から採取したフライアッシュ (Fly ash)、合計 8 試料の PAHs 含有量を測定した。

2. 2 分析方法

2. 2. 1 分析試薬及び装置

PAHs 標準試薬は東京化成工業 (株) 製及びシグマルドリッチジャパン (株) 製、内部標準の fluoranthene-C₁₂ は CIL ジャパン (株) 製、カラムクロマトグラフィー用のシリカゲル C200 は和光純薬工業 (株) 製、超臨界流体抽出 (SFE)、ソックスレー抽出、クリーンアップ用の有機溶媒は和光純薬工業 (株) 製または関東化学 (株) 製をそれぞれ使用した。SFE 用 CO₂ は昭和炭酸 (株) 製の液体 CO₂ (99.9990 vol. % 以上)、SFE のポンプ及びトラップ冷却用 CO₂ は東中国エア・ウォーター (株) 製の液体 CO₂ (99.99%) を使用した。

前処理分析には、SFE 装置 (Hewlett-Packard 製, SFE7680T) を使用した。分析に用いた GC/MS 装置は日本電子製 JEOL JMS-700D (ガスクロマトグラフ: HP6890) である。GC カラムは膜厚 0.25 μm の methyl siloxane を液相とする内径 0.25 mm、長さ 15 m の溶融シリカキャピラリーカラム (SUPELCO 製 SPB1) を用いた。

Table 1 Comparison of regional information for the three cities in China

City Item	Beijing	Yinchuan	Chengdu
Geographical position	Lat. 39° 55' N Long. 116° 25' E	Lat. 38° 30' N Long. 106° 18' E	Lat. 30° 39' N Long. 104° 04' E
Total population (city area population)	Beijing city: 12.46 M (6.69 M)	Aoutonomous area: 5.38 M (0.85 M)	Sichuan: 84.93 M (3.02 M)
Total area (km ²)	16,800	4,487	12,300
Vehicle number	1,400,000	40,000	120,000
Climate	Temperate monsoon climate -4.4°C(Jan.)~25.6°C(Jul.)	Temperate continental half-drought climate -9.0°C(Jan.)~23.5°C(Jul.)	Subtropical humid climate 5.6°C(Jan.)~25.8°C(Jul.)
Air pollution (av, µg/m ³)	SO ₂ 0.119 NO ₂ 0.151 SPM 0.379	SO ₂ 0.083 NO ₂ 0.041 SPM 0.329	SO ₂ 0.06 NO ₂ 0.051 SPM 0.243
Industrial conditions (ton, 1999) 1) smoke amount 2) dust amount	1) 56,345 2) 100,235	1) 13,246 2) 17,765	1) 66,595 2) 24,795
Industrial consumption (M ton, 1999) 1) Solid fuel 2) Fuel oil	1) 11.65 2) 1.42	1) 0.93 2) —	1) 2.65 2) 0.01
Main place of production of coal	Datong	Yinchuan	Guiyang, Chongqing
Period of use of coal for heating	15 November to about 15 March		

GC/MS 分析条件として、カラム温度: 50℃ (2 min. hold) → (20℃/min.) → 140℃-(7℃/min.) → 300℃ (6 min. hold), 注入口温度: 270℃, 注入方法: スプリットレス (パージオフ時間 2.0 min.), キャリヤーガス: ヘリウム 32 psi (流速 1.6 ml/min), イオン源温度: 250℃, インタフェース温度: 300℃, イオン化電圧: 70 eV, 加速電圧: 10 kV, イオン化電流: 300 µA を設定した。

2. 2. 2 抽出及び前処理

石英繊維ろ紙上の大気粉じんは北京及び銀川の場合, 10 mmφ の円形ろ紙 8 枚 (ろ紙面積 6.28 cm²) を, 成都の場合 30 mmφ の円形ろ紙 1 枚 (ろ紙面積 7.065 cm²) を使用した。試料中からの PAHs 抽出は多成分同時抽出が可能なる超臨界流体抽出 (SFE) 法で行った。Table 2 に, 3 段階抽出法を組み合わせた SFE 条件をまとめた。今回用いた試料量は既報⁹⁾ (ろ紙 45 mmφ 4 枚で面積 63.59 cm²) の 1/10 程度と少ないため, 0.8 mmφ ステンレス砂 23.27 g (容積 5 ml 相当) をろ紙と一緒に充填し 7 ml 容量ステンレス製抽出管の空隙を埋めた。SFE 法で得たアセトン溶液に内部標準の fluoranthene-C₁₂ を添加し, GC/MS (SIM 法) による定量分析を行った。測定対象の PAHs は Table 3 中の 23 成分 (A ~ T) であり, 本分析法による大気粉じんからの回収率⁹⁾ は概ね 70% 以上であった。

石炭等の燃料原料は微粉末にしたもの約 1.5 g を精秤し, ベンゼン・エタノール混液 (4:1) 130 ml を用いて 16 時間ソックスレー抽出した。抽出液をエバポレータ

Table 2 SFE condition for GC/MS analysis of representative 23PAHs

Parameter	Values of condition		
	Step 1 for low molecular weight of PAHs	Step 2 for high molecular weight of PAHs	Step 3 for high molecular weight of PAHs
Extraction condition			
Extraction fluid	CO ₂	CO ₂ +5% MeOH	CO ₂
Temperature	60°C	80°C	80°C
Density	0.65 g/ml	0.65 g/ml	0.35 g/ml
Pressure	16.5 MPa (2390 psi)	22.7 MPa (3295 psi)	13.2 MPa (1916 psi)
Flow rate of CO ₂	2.0 ml/min	2.0 ml/min	2.0 ml/min
Static time	2 min	2 min	2 min
Dynamic time	10 min	20 min	5 min
Trap condition			
Solid trap	ODS 30~50 µm	ODS 30~50 µm	ODS 30~50 µm
Extract nozzle	80°C	80°C	80°C
temp	-5°C	80°C	80°C
Extract trap temp			
Reconstitution		none	acetone
Rinse solvent	acetone		acetone
Rinse flow rate	1.0 ml/min (1.6 ml)		1.0 ml/min (1.6 ml)
Rinse nozzle temp	20°C		30°C
Rinse trap temp	30°C		40°C

(28℃) で 0.1 ml まで濃縮後, メタノール・ジクロロメタン・ヘキサン混液 (1:1.2:1.4) 1 ml に溶媒転溶し抽出物を溶解した。この抽出液について, 5% 含水シリカゲル C200 5 g を用いたカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップした。抽出条件の詳細は既報⁹⁾ の通りである。GC/MS による定量分析は大気粉じんと同じ方法で行った。

2. 3 縮合環数別 PAHs 濃度の算出

23PAHs を 3～7 の縮合環 (ring) PAHs に分類し、試料毎に PAHs の大気中濃度から縮合環数別 PAHs 濃度を算出した。縮合環別グループを以下にまとめた。

3-ring PAHs: phenanthrene, anthracene, dibenzothiophene,

4-ring PAHs: fluoranthene, pyrene, benzo[b]fluorene, benz[a]anthracene, triphenylene, chrysene, naphthacene,

5-ring PAHs: 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-ring PAHs: indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene, dibenzo[a,h]pyrene,

7-ring PAHs: coronene

3. 結果及び考察

3. 1 大気粉じん中の PAHs

3. 1. 1 PAHs の大気濃度レベル

Table 3 に、3 都市の大気中 23PAHs の平均濃度 (Mean, ng/m³) とその総和 (Σ23PAHs) を示した。Σ23PAHs の平均濃度及び濃度範囲は北京323 ng/m³ (9.8～1580 ng/m³), 銀川898 ng/m³ (83～2528 ng/m³), 成都249 ng/m³ (20～723 ng/m³) であり、銀川の平均濃度が北京の2.8倍、成都の3.6倍の高値を示した。検出濃度の高かった PAHs は fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, triphenylene/chrysene, benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3-cd]pyrene で、Σ23PAHs に占める割合は北京 (86%), 銀川 (89%), 成都 (86%) と全体のほぼ9割を占めた。出現濃度順位を見ると、benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene が 3 都市で一樣に 23PAHs 中最高平均濃度を観測したが、その他の高濃度 PAHs の順位が都市ごとに異なっていた。

ここで、この3都市の平均総 PAHs 濃度がどのようなレベルにあるのか理解するため、いくつかの既報データと比較した。岡山県内5地域の環境大気 (1997年10月～1999年9月; 住宅商業地区2.0～7.2 ng/m³)⁷⁾の35～450倍、チリの首都サンティアゴ (1997年6～8月; 0.68～11.14 ng/m³)⁸⁾の20～80倍、アルジェリアの首都アルジェ (1998年5～9月; 平均14.7 ng/m³, 5.5～43.4 ng/m³)⁹⁾の17～61倍、米国シカゴ (1995年; 507±469 ng/m³)¹⁰⁾と同レベルであり、この中国3都市の総 PAHs 濃度が高いことがわかった。また、それら既報の中で、都市大気中の PAHs の主要な排出起源が自動車排気ガス由来であるサンティアゴでは alkyl-phenanthrenes や coronene が全 PAHs の中で高い比率を占めたこと、鉄コークスプラントの影響が認められたシカゴの場合は

phenanthrene, fluoranthene, pyrene の濃度が benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene よりも高いという特徴が見られたことを報告しており、発生源の違いが総 PAHs の構成比率の違いとして現れる可能性を示唆した。

3. 1. 2 PAHs の粉じん中濃度レベル

Table 4 は北京、銀川、成都の粉じん重量中 PAHs を平均濃度 (μg/g) で表したものである。総 PAHs (Σ23PAHs) の平均濃度とその範囲は北京545 μg/g (19～2922 μg/g), 銀川1135 μg/g (27～4261 μg/g), 成都566 μg/g (160～1346 μg/g) であり、銀川は北京及び成都の約2倍高い平均濃度を示した。これらの値について、いろいろな大気粉じん試料や発生源試料中の PAHs 含有量をまとめた既報¹¹⁾と比較した。日本の高速道路トンネル内、田園地域及び実験室内大気、都市大気標準試料 Standard Reference Material 1649 (NIST:SRM1649) では18～160 μg/g, ガソリン車マフラー内の堆積粉じん、焼却炉の排出粉じん、ディーゼル車の排出粉じん標準試料 Standard Reference Material 1650 (NIST:SRM1650) では各々2300, 160, 200 μg/g であり、中国3都市の大気粉じんに含まれる総 PAHs 量が試料としては非常に高い含有率であることが判明した。

3. 2 北京の経月変化

3. 2. 1 PAHs 濃度プロファイル

大気中のガス状、粒子状の PAHs に関する研究では、気温による気相と粒子相の分配比の変化が報告されており^{12,13)}、縮合環数の小さい PAHs は気温の高い夏場にガス状での存在比が大きくなる特性がある。粒子状 PAHs の濃度プロファイルは発生源から排出された PAHs 濃度を直接反映したものというより、歪みを含むプロファイルである。このような粒子状 PAHs の濃度プロファイルに対して、多数の研究者は科学的検討を加え、主要な発生源の識別^{11,14)}や地域的特徴^{8,10)}を明らかにする手がかりとなることを報告している。そこで、PAHs 濃度プロファイルを用いて、中国3都市の粒子状 PAHs の月別変化を明らかにすることとした。

北京の大気粉じん中の PAHs について、濃度プロファイルを Fig. 1 に例示した。下段の項目 A～T は GC/MS クロマトグラム上に出現するピーク順の各 PAH 成分を表しており、右側へ行くほど縮合環数が増し PAHs の分子量が大きくなる。4-ring PAHs である fluoranthene (D), pyrene (E), benz[a]anthracene (G), triphenylene/chrysene (H) の相対濃度は気温が低い1,2月と気温が高い6～9月では大きく異なり、クロマトピーク順で形成する PAHs の濃度プロファイルがそのために大きな違いを見せた。そのパターンの季節変化の違いをまとめると、benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene (J) を軸に

Table 3 Concentration levels of PAHs in air collected in China

No.	Sampling site Sampling period	Compound	Ring Number	Concentration (ng/m ³) ^{a)}											
				Beijing January 1998-December 2000 (n=35)				Yinchuan January-December 1998 (n=12)				Chengdu October 1999-July 2000 (n=16)			
				Mean	SD	Range (Min.-Max.)		Mean	SD	Range (Min.-Max.)		Mean	SD	Range (Min.-Max.)	
A	phenanthrene	3	9.2 ± 15		0.35	- 65	34 ± 38		0.85	- 128	4.5 ± 5.3		0.44	- 20	
B	anthracene	3	1.3 ± 2.4		0.026	- 9.5	17 ± 44		0.12	- 142	0.50 ± 0.62		nd	- 2.3	
C	dibenzothiophene	3	0.39 ± 0.57		0.033	- 2.5	3.6 ± 3.3		0.18	- 11	0.37 ± 0.39		nd	- 1.3	
D	fluoranthene	4	27 ± 43		0.58	- 170	78 ± 87		2.2	- 239	14 ± 16		0.91	- 58	
E	pyrene	4	30 ± 49		0.60	- 197	71 ± 77		2.3	- 223	15 ± 17		1.1	- 62	
F	benzo[b]fluorene	4	8.2 ± 14		0.11	- 48	11 ± 13		0.34	- 36	3.9 ± 4.9		0.21	- 16	
G	benz[a]anthracene	4	22 ± 31		nd	- 109	53 ± 69		1.7	- 223	12 ± 12		0.49	- 40	
H	triphenylene+chrysene ^{a)}	4	30 ± 40		0.71	- 147	136 ± 146		6.3	- 401	25 ± 21		1.5	- 75	
I	naphthacene	4	5.4 ± 9.2		nd	- 38	5.7 ± 6.8		0.55	- 20	7.0 ± 8.6		nd	- 29	
J	benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene ^{b)}	5	50 ± 58		2.0	- 203	141 ± 145		12.7	- 440	43 ± 30		4.1	- 109	
K	benzo[k]fluoranthene	5	19 ± 24		0.59	- 82	59 ± 61		7.0	- 196	13 ± 9.1		1.0	- 33	
L	benzo[e]pyrene	5	23 ± 28		0.80	- 98	92 ± 89		9.3	- 272	26 ± 18		2.7	- 65	
M	benzo[a]pyrene	5	31 ± 45		0.32	- 157	72 ± 87		5.0	- 283	22 ± 18		1.3	- 64	
N	perylene	5	6.2 ± 8.8		0.15	- 29	11 ± 13		1.2	- 45	3.2 ± 2.5		0.28	- 9.1	
O	3-methylcholanthrene	5	0.12 ± 0.16		nd	- 0.86	nd		nd	- 2.7	0.50 ± 0.86		nd	- 3.6	
P	dibenzanthracenes ^{c)}	5	5.0 ± 6.5		0.12	- 21	14 ± 15		1.2	- 47	4.6 ± 3.5		0.41	- 12	
Q	benzo[ghi]perylene	6	25 ± 32		0.86	- 105	52 ± 47		5.6	- 154	24 ± 17		2.4	- 59	
R	indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	24 ± 31		0.63	- 101	43 ± 42		3.8	- 137	21 ± 15		2.0	- 55	
S	coronene	7	7.3 ± 9.4		0.36	- 32	9.1 ± 6.6		1.3	- 20	7.7 ± 5.8		0.90	- 20	
T	dibenzo[a,h]pyrene	6	0.80 ± 1.3		nd	- 6.0	nd		nd		2.1 ± 1.6		0.31	- 5.1	
Σ 23PAHs			323 ± 431		9.8	- 1580	898 ± 902		83	- 2528	249 ± 203		20	- 723	

a) Triphenylene and chrysene were measured jointly.

b) Benzo[b]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene were measured jointly.

c) Dibenzo[a,h]anthracene and dibenz[a,c]anthracene were measured jointly.

d) nd means less than 0.1 ng/m³.

Table 4 PAH concentrations in the particulate samples collected in China

No.	Sampling site Sampling period	Compound	Ring Number	Concentration (μg/g) ^{d)}									
				Beijing			Yinchuan			Chengdu			
				January 1998-December 2000 (n=35)			January-December 1998 (n=11)			October 1999-July 2000 (n=16)			
			Mean	SD	Range (Min.-Max.)	Mean	SD	Range (Min.-Max.)	Mean	SD	Range (Min.-Max.)		
A		phenanthrene	3	17 ± 24		1.2 - 118	39 ± 45		1.0 - 132	9.8 ± 8.8		4.3 - 38	
B		anthracene	3	2.4 ± 4.1		nd - 21	17 ± 43		nd - 146	1.1 ± 1.0		0.38 - 4.3	
C		dibenzothiophene	3	0.74 ± 0.78		nd - 3.5	3.5 ± 3.9		0.13 - 11	0.83 ± 0.74		0.27 - 2.7	
D		fluoranthene	4	50 ± 75		2.9 - 389	93 ± 107		3.0 - 285	29 ± 26		9.2 - 109	
E		pyrene	4	54 ± 78		2.1 - 400	85 ± 94		2.6 - 230	31 ± 27		9.2 - 115	
F		benzo[b]fluorene	4	15 ± 24		0.30 - 116	14 ± 16		0.33 - 45	7.7 ± 7.3		1.6 - 27	
G		benz[a]anthracene	4	38 ± 50		nd - 236	72 ± 113		1.0 - 376	26 ± 19		7.8 - 74	
H		triphenylene+chrysene ^{a)}	4	51 ± 53		2.1 - 231	174 ± 220		4.0 - 676	54 ± 34		17 - 139	
I		naphthacene	4	9 ± 17		nd - 96	6.3 ± 8.4		0.35 - 24	14 ± 12		0.25 - 41	
J		benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene ^{b)}	5	91 ± 89		2.9 - 432	181 ± 228		3.6 - 741	102 ± 51		27 - 204	
K		benzo[k]fluoranthene	5	29 ± 26		0.71 - 117	76 ± 99		2.0 - 330	29 ± 15		8.4 - 62	
L		benzo[e]pyrene	5	37 ± 31		0.95 - 142	116 ± 141		2.7 - 458	63 ± 30		18 - 123	
M		benzo[a]pyrene	5	44 ± 48		0.55 - 204	96 ± 142		1.4 - 476	49 ± 31		13 - 119	
N		perylene	5	8.9 ± 8.8		nd - 38	14 ± 22		0.36 - 75	7.6 ± 4.3		2.1 - 17	
O		3-methylcholanthrene	5	0.28 ± 0.20		nd - 0.88	0.21 ± 0.47		nd - 1.5	1.2 ± 1.6		nd - 6.4	
P		dibenzanthracenes ^{c)}	5	7.8 ± 7.5		nd - 34	18 ± 24		0.33 - 79	11 ± 5.9		2.5 - 23	
Q		benzo[ghi]perylene	6	40 ± 33		1.0 - 149	65 ± 76		1.6 - 260	57 ± 28		15 - 110	
R		indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	35 ± 30		0.75 - 131	55 ± 68		1.1 - 231	49 ± 26		13 - 102	
S		coronene	7	11 ± 7.9		0.44 - 34	11 ± 9.2		0.38 - 29	18 ± 9.5		4.6 - 38	
T		dibenzo[a,h]pyrene	6	3.5 ± 5.7		nd - 30	nd		nd	4.9 ± 2.5		1.3 - 10	
		Σ 23PAHs		545 ± 592		19 - 2922	1135 ± 1357		27 - 4261	566 ± 321		160 - 1346	

a) Triphenylene and chrysene were measured jointly.

b) Benzo[b]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene were measured jointly.

c) Dibenzo[a,h]anthracene and dibenz[a,c]anthracene were measured jointly.

d) nd means less than 0.1 $\mu\text{g/g}$ in Beijing, 0.2 $\mu\text{g/g}$ in Yinchuan, 0.1 $\mu\text{g/g}$ in Chengdu.

Fig. 1 Concentration profiles of PAHs in Beijing, January 1998~December 2000

A; phenanthrene, B; anthracene, C; dibenzothiophene, D; fluoranthene, E; pyrene, F; benzo[b]fluorene, G; benz[a]anthracene, H; triphenylene/chrysene, I; naphthacene, J; benzo[b]fluoranthene/benzo[k]fluoranthene, K; benzo[k]fluoranthene, L; benzo[e]pyrene, M; benzo[a]pyrene, N; perylene, O; 3-methylcholanthrene, P; dibenzanthracenes, Q; benzo[ghi]perylene, R; indeno[1,2,3-cd]pyrene, S; coronene, T; dibenzo[a,h]pyrene

して、冬季には右肩下がり、夏季には山型となり、春季と秋季はその中間的な形となった。そのPAHs濃度プロファイルは3年間で季節ごとに概ね類似していた。

Khaliliらはコークス炉、自動車排ガス、高速道路トンネル、木材燃焼などの異なる排出起源に由来する濃度プロファイルの違いを報告しているが¹⁴⁾、北京の濃度プロファイル上の季節変動はKhaliliの報告と同程度であった。北京における濃度パターンの季節による違いは、主要発生源が季節によって変わるのか、単純に気温差による粒子化率の違いが反映したものかは今のところ不明である。

3. 2. 2 月/年変動

総PAHs濃度 北京の3年間の総PAHs濃度の変化をFig. 2に示した。大気中濃度(棒グラフ)でも粉じん重量当たりの濃度(折れ線)でも、総PAHs濃度の月別変動は冬季に高く夏季に低くなった。大気中濃度の年平均値は745 ng/m³(1998年)→103 ng/m³(1999年)→147 ng/m³(2000年)と変化し、1999年の減少が著しかった。一方、粉じん重量あたりのPAHs濃度の年平均値は606→392→429 μg/gと大きな違いはみられなかった。中国では、1998年12月から2000年4月にわたり北京市を対象とする4段階の大気汚染防止対策を実施し、主燃料である石炭を低硫黄炭および無煙炭へ転換、天然ガス使用の推進、自動車規制対策、施設の改善を行うなど環境保全に力を入れてきた。大気エアロゾル濃度の経年変化をみても、1999年以降明らかに減少傾向⁹⁾を見せている。大気中の総PAHs濃度が減少した理由も、同様に環境政策の効果の現れであろう。しかし、粉じん重量あたりの総PAHs

濃度の変化が小さいことから、大気中のPAHsに関与する発生源の排出形態や寄与割合が大きく変わったわけではないと考えられた。

縮合環数別PAHs濃度 PAHsの質的变化を見るため、各縮合環数別PAHsの大気中濃度と総PAHsに占める構成比率の変化をFig. 3にまとめた。3-7 ring PAHsの濃度は概ねどの年とも7月が最低値、1月が最高値となった。構成比率では、3-4 ring PAHsが夏季に低く冬季(11~3月)に高くなり、6-7 ring PAHsは夏季に高く冬季に低くなるなど傾向をもった季節変化をした。このうち、4-ring PAHsの構成比率にみられた季節変動は他の縮合環数PAHsより明らかに大きかった。4-ring PAHsは石炭燃焼煤中に多く含まれている物質であり、北京で使用されている石炭燃焼ボイラーから発生した煤の中に含まれる4-ring PAHsは全PAHs量の50%を占めていたという報告⁹⁾がある。加えて、条例で定められた暖房期(熱源として石炭の使用が許可されている期間: 11月15日~3月15日)には、北京の大気粉じん濃度が高くなる傾向がある⁹⁾。したがって、冬季に4-ring PAHsの構成比率が高くなった原因の一つは暖房期に多く発生する石炭燃焼由来の粉じんが関与しているためと考えられた。

3. 3 銀川の経月変化

1998年1月~12月における銀川の大気粉じん中のPAHs濃度プロファイルをFig. 4に示す。銀川のPAHs濃度プロファイルはRousselらの報告¹⁰⁾にある石炭プラント近傍で捕集した大気粉じん中の濃度プロファイルに類

Fig. 2 Variation of total PAH concentrations in air/particulates in Beijing from 1998 to 2000

Fig. 3 Monthly variations of 3-7 ring PAH concentrations in Beijing, 1998~2000

a: PAH concentration in air (ng/m³) b: Relative content of PAH to total

Fig. 4 Concentration profiles of PAHs in Yinchuan, January ~ December 1998
Compounds represented by A-T on horizontal axis as for Figure 1

似していた。その特徴として, triphenylene/chrysene (H) の濃度が6~8月を除いて際だって高く, benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene (J) と同じ濃度レベルを示した。また, Khalili らの報告¹⁰⁾にあるコークス炉, 自動車排ガス, 高速道路トンネル, 木材燃焼由来の濃度プロファイルとの比較も行ったが, それらとの類似性は見られなかった。

Fig. 5 は大気中及び粉じん重量あたりの総 PAHs について, 月別濃度変動を表したものである。大気中 PAHs 濃度は4~8月に低濃度値 ($83 \sim 160 \text{ ng/m}^3$), 9~12月に高濃度値 ($1831 \sim 2528 \text{ ng/m}^3$) を示し, 粉じん重量当たりの濃度も4月に最低値, 9月に最高値を示した。1998年の北京の年平均値 (745 ng/m^3 , $606 \mu\text{g/g}$) と比較し, 銀川の年平均値は大気中濃度 (898 ng/m^3) においてやや高い程度であるが, 粉じん重量あたりの濃度 ($1135 \mu\text{g/g}$) が北京の約2倍の値となり, 大気粉じん中の

PAHs 含有量が高い特徴が見られた。

PAHs の組成比から来る特徴を見るため, 大気中の縮合環数別 PAHs の月別濃度変動を Fig. 6 に示した。北京と同様に, 各縮合環数 PAHs の構成比率は夏季に5-ring PAHs が50%を超えるほど高まり, 逆に4-ring PAHs が20%以下まで低下した。春季と9月以降の秋季~冬季には, 4-ring PAHs が約40%程度の高い比率で存在した。北京よりも1ヶ月早くこのような現象が見られたのは, 銀川が内陸の都市で温度差が大きく光量が少ない気候を有し, 9月の後半から逆転層ができるほど気温の急激な低下が見られことも一因と考えられた。

3. 4 成都の経月変化

1999年10月~2000年7月における成都の大気中 PAHs 濃度プロファイルを Fig. 7 に示した。成都の場合も, 北京や銀川と同様に phenanthrene (A), fluoranthene (D), pyrene (E) の相対濃度ピークが冬に高く夏に低い季節変動をしたが, 年間を通じた全体のプロファイルは北京や銀川とかなり異なる様相を示した。

Fig. 8 に大気中及び粉じん重量あたりの総 PAHs の月別濃度変動を, Fig. 9 に縮合環数別 PAHs の月別変動を示す。大気中の総 PAHs (2試料の月は平均値) は1月に最高値 (640 ng/m^3), 6月に最低値 (106 ng/m^3) を示し, 粉じん重量あたりの総 PAHs (2試料の月は平均値) は12月に最高値 ($1070 \mu\text{g/g}$), 4月に最低値 ($309 \mu\text{g/g}$) を示した。成都の大気中及び粉じん重量あたりの月別濃度変動比(最高値/最低値)は各々6.0倍及び3.5倍であり, 北京の場合(各々161倍及び69倍)や銀川の場合(各々30倍及び158倍)に比べて非常に小さかった。一方, 縮合環数別 PAHs についても, 主要な5-ring PAHs (40~55%), 3-ring PAHs (15~40%), 6-ring PAHs (15~25%) の変動が北京や銀川に比べてかなり小さかった。成都の気象は年中湿潤で曇天が多く気温差も小さいなど, 他の2都市に比べて夏季と冬季の差が小さい。また, 成都では, 都市内のエネルギー源全てが都市に隣接する石炭火力発電所の供給する電力と天然ガスでまかなわれている。北京や銀川のように, 冬季における石炭消費量の著しい増加が見られない都市である。したがって, 都市の生活スタイルが季節によって大きく変わることがないため, 大気粉じん中の PAHs の排出量変動が北京や銀川に比べて小さいものと考えられた。

3. 5 中国の Benzo[a]pyrene 濃度

Benzo[a]pyrene (BaP) は PAHs の中で高い変異原性を示すと同時に, 内分泌攪乱作用の疑いが強い物質である。日本では, 有害大気汚染物質のうち優先取り組み物質22成分のひとつに指定され, 全国の地方公共団体が環境大気モニタリングを行ってきた。BaP の環境基準はな

Fig. 5 Variation of total PAH concentrations in air/particulates in Yinchuan, January ~ December 1998

Fig. 6 Monthly variations of 3-7 ring PAH concentrations in Yinchuan, 1998
a: PAH concentration in air (ng/m^3) b: Relative content of PAH to total

Fig. 7 Concentration profiles of PAHs in Chengdu, October 1999~ July 2000
Compounds represented by A-T on horizontal axis as for Figure 1

いが、参考値 1 ng/m^3 が提示¹⁶⁾されている。環境省が報告した日本の有害大気汚染物質モニタリング調査結果¹⁷⁻²⁰⁾によると、全国の大気中 BaP の平均濃度と濃度範囲は 1997 年度 1.0 ng/m^3 ($0.067 \sim 3.5 \text{ ng/m}^3$ /266 検体), 1998 年度 0.78 ng/m^3 ($0.050 \sim 8.1 \text{ ng/m}^3$ /2105 検体), 1999 年度 0.46 ng/m^3 ($0.024 \sim 2.8 \text{ ng/m}^3$ /3080 検体), 2000 年度 0.50 ng/m^3 ($0.042 \sim 2.7 \text{ ng/m}^3$ /3162 検体), 2001 年度 0.44 ng/m^3 ($0.013 \sim 2.8 \text{ ng/m}^3$ /3314 検体) で、年平均値 1 ng/m^3 以下であった。1998 年度の大気環境中内分泌攪乱物質の調査結果²¹⁾による BaP 濃度は工業地帯 $0.056 \sim 2.4 \text{ ng/m}^3$, 住居地帯 $0.048 \sim 1.9 \text{ ng/m}^3$, 郊外 $0.021 \sim 2.4 \text{ ng/m}^3$ であり、 2.4 ng/m^3 以下の濃度レベルにあった。

また、岡山県下の田園地域で 2000 年 1 ~ 6 月に採取した大気粉じん 71 試料中の BaP 濃度²²⁾は $0.54 \pm 0.33 \text{ ng/m}^3$ であった。一方、中国 3 都市の大気中 BaP の平均濃度と濃度範囲は Table 3 に示したように、北京 $31 \pm 45 \text{ ng/m}^3$ ($0.32 \sim 157 \text{ ng/m}^3$), 銀川 $72 \pm 87 \text{ ng/m}^3$ ($5.0 \sim 283 \text{ ng/m}^3$), 成都 $22 \pm 18 \text{ ng/m}^3$ ($1.3 \sim 64 \text{ ng/m}^3$) であり、日本の大気濃度レベル ($1 \sim 2.4 \text{ ng/m}^3$) の 10 ~ 70 倍高値にあることが判明した。

Fig.10 に北京 3 年間の月別大気中 BaP 濃度をプロットしたが、冬季に高濃度、夏季に低濃度となる季節変動がみられた。日本の都市大気でも、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¹³⁾。北京の大気中 BaP は $0.32 \sim 157 \text{ ng/m}^3$ の範囲で変動し、春季 (3, 4 月), 夏季 (5 ~ 8 月), 秋季 (9, 10 月), 冬季 (1, 2, 11, 12 月) の変動幅は各々, $28 \pm 48 \text{ ng/m}^3$, $6.6 \pm 10.5 \text{ ng/m}^3$, $19 \pm 34 \text{ ng/m}^3$, $60 \pm 55 \text{ ng/m}^3$ と大きかった。大気汚染物質の季節変動は一般に発生源からの排出量変化だけでなく、大気安定度等の気象条件、夏季・冬季のオキシダントや紫外線による PAHs の光化学反応等が複合的に絡んだ結果である。しかし、本研究で得た中国の PAHs 濃度の高さと冬季にその濃度が極端に上がる理由を考えた場合、エネルギーを主に石油に依存する日本と違い、都市エネルギー源として消費する石炭に PAHs 汚染の主要原因を帰することはまず無理がないものと思われた。

3. 6 Benzo[e]pyrene を基準とした PAHs 比 (BeP ratio)

大気汚染物質の発生源同定や発生源寄与の算定が研究^{23, 24)}されているなかで、benzo[e]pyrene (BeP) は PAHs のうち光化学反応性が低く安定性が高いため、BeP に対する相対濃度比 (BeP ratio) を用いた解析が多数報告^{14, 25-27)}されている。そこで、中国 3 都市の環境大気と発生源の関連性を検討するため、報告値と 3 都市の環境大気における BeP ratio の比較を行った。Table 5 は既報告による PAHs の BeP ratio をまとめたものであり、Table 6 は 3 都市の環境大気中 PAHs の BeP ratio (年平均値と標準偏差) をまとめたものである。両表の比較から、北京の大気粉じんでは、fluoranthene, benz[a]anthracene, triphenylene/chrysene, BaP が道路関連大気^{22, 27)}, benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene が高速道路トンネル大気²⁸⁾, benzo[ghi]perylene が道路トンネル大気²⁹⁾に近似する BeP ratio を示した。銀川の大気粉じんでは、benz[a]anthracene, BaP, benzo[ghi]perylene が工業地域周辺大気²²⁾, triphenylene/chrysene が道路沿道大気^{22, 27)}, benzo[b]fluoranthene/benzo[j]fluoranthene が石炭関連試料^{15, 25)}に近い比を示した。成都の大気粉じんでは、benz[a]anthracene が工業地域周辺大気²²⁾, benzo[b]

Fig. 8 Variation of total PAH concentrations in air/particulates in Chengdu, October 1999~ July 2000

Fig. 9 Monthly variations of 3-7 ring PAH concentrations in Chengdu, 1999~2000

a: PAH concentration in air (ng/m^3) b: Relative content of PAH to total

Fig. 10 Monthly variation of benzo[a]pyrene concentration in air
(Beijing: January 1998~December 2000)

fluoranthene/benzo[j]fluoranthene が道路トンネル大気²⁰⁾に近い比を示した。

Table 5 および Table 6 の BeP ratio について相関解析を行った。北京、銀川、成都の各大気に対し、発生源関連大気及びその他の環境大気の BeP ratio と良好な相関の得られたもの ($r=0.729\sim0.979$, $p<0.01$) を Table 7 に示す。なお、phenanthrene は大気中のガス状/粒子状存在比が試料形態により異なること、dibenzothiophene, naphthacene, 3-methylcholanthrene, dibenzo [a,h] pyrene は検出下限値付近を示したことから、解析から除外した。北京の大気と良好な関係 ($r>0.8$) にあったものは、発生源関連試料; 道路沿道および工業地域, その他の環境大気; 中山間地域及び住宅地域であった。銀川の大気と良好な関係にあったものは、発生源関連試料; コークス炉および Soderberg プラント, その他の環境大気; 住宅地域および中山間地域であった。成都の大気と良好な関係にあったものは、発生源関連試料; 工業地域, その他の環境大気; 田園地域>中山間地域>住宅地域の順であった。

北京の主な人為発生源は石炭を熱源とする市内の中小ボイラー, 中央の供热局, 自動車排気成分等に加えて, 北京市内から南西に10km離れた石景山にある, 石炭火力発電所, 鉄鋼業, セメント工業, 石炭ガラス製造業からの煤煙などである。北京市内の大気汚染防止のために, 燃料石炭は1999年以降, 低硫黄石炭の使用を義務づけられている。銀川は市街地の旧城区と工業地の新城区からなる。工業地域には, 半導体関連 (レアメタル) 工業, 化学肥料工場や大きな火力発電所がある。市街地の主な人為発生源は供热局ボイラーと冬季の暖房設備で, 近くの採炭場から供給される銀川石炭が使用されている。成都では, 市内の住宅やオフィスビルのエネルギー源は既に天然ガスに転換されており, 石炭を大量消費す

るのは市街地に隣接する石炭火力発電所だけである。使用する石炭は重慶炭や貴陽炭と同種の石炭である。

現在のところ, 公表された3都市の人為発生源データはなく, 大気中 PAHs の発生源推定は定性的判断にならざるをえない。しかし, BeP ratio を用いた解析結果を発生源情報に照らしてみても, 3都市の大気中 PAHs の影響要因として自動車排出, 石炭燃焼関連施設, 工業地域を引き出すことが可能であると推定された。

3. 8 Molecular diagnostic ratio による排出起源の推定

自動車, 石炭燃焼, 木材燃焼の排ガスのように履歴の異なる発生源プロファイルを同定する手段として, 種々の成分指標 (molecular marker) を用いた報告がある。例えば, Sicre ら³⁰⁾は数種の基本的発生源から排出された PAHs 組成に特徴的な比率 (diagnostic ratio) があることを見だし, それによる発生源同定を提案した。彼らの diagnostic ratio を Table 8 にまとめた。同様に, Nielsen ら³¹⁾は (BghiP/BeP) 比が交通量の指標となることを, そして Cotham ら³²⁾は (BaA/Chr) や (BaP/BeP) が気団の滞留時間の指標となることを明らかにした。そのほか, Cecinato³³⁾や Yassaa³⁴⁾は BaP-equivalent carcinogenic power (BaPE) を提唱した。

中国3都市の PAHs 濃度から暖房期 (11月15日~3月15日, heating season), 非暖房期 (3月16日~11月14日, non-heating season) の diagnostic ratio などを求め, Table 9 に示した。Table 8, 9 の比較から, 3都市の暖房期と非暖房期の際だって支配的な発生源は特定できないが, いくつかの特徴的示唆があった。発生源別 diagnostic ratio の差の違いに比べると, 3都市の各比の値に大きな違いが見られなかった。その中で, 暖房期と非暖房期の違いが大きかったのは北京であり, 銀川や成都の各比は年間を通じて支配的な発生源が変わらないと思えるほど近似した。Table 8 より IcdP/(BghiP + IcdP) は自動車排気由来が石炭燃焼由来に比べてかなり低値となるが, 中国の3都市ともに石炭燃焼煤に近い値となり, 自動車排気由来が支配的な都市はなかった。BaP/BeP ratio と3都市の燃料煤工業消費量 (Table 1) との関係では, 非暖房期 ($r=0.62$) に対して暖房期 ($r=0.98$) で良好な一致をみたことから, 冬季の石炭使用増加による BaP 排出の増加を示唆したことが窺えた。毒性指標の一つである BaPE 値を見ると, 銀川の暖房期および非暖房期の BaPE が高く, ついで北京の暖房期, 成都の暖房期, 成都の非暖房期, 北京の非暖房期の順となり, 石炭エネルギーの依存率の高い順と見なすことができた。一方, BghiP/BeP-ratio について北京, 成都, 銀川の登録自動車台数 (140万台, 4万台, 12万台) との関連性を調べた結果, 暖房期 (相関係数 $r=0.79$), 非暖房期 ($r=$

0.89) ともに良い相関があり, 自動車排ガスの指標となる様子がうかがえた。

要 約

中国の大気中 PAHs 汚染の実情を明らかにするため,

3 都市 (北京, 銀川, 成都) で1998~2000年に採取した大気粉じん63検体と石炭関連試料 8 検体について PAHs 分析を行った。大気中23PAHs の総濃度 (Σ 23PAHs) は北京 323 ± 431 ng/m³, 銀川 898 ± 902 ng/m³, 成都 249 ± 203 ng/m³であり, 粉じん重量あたりの Σ 23PAHs は

Table 6 Ratios of PAHs to benzo[e]pyrene for samples of air collected in China

PAHs	BeP Ratio ^a		
	Beijing ^b (n=35)	Yinchuan ^b (n=12)	Chengdu ^b (n=16)
	Jan./1998-Dec./2000	Jan.-Dec./1998	Oct./1999-Jul./2000
phenanthrene	0.41 $\pm$ 0.28	0.34 $\pm$ 0.28	0.15 $\pm$ 0.071
anthracene	0.045 $\pm$ 0.036	0.11 $\pm$ 0.28	0.014 $\pm$ 0.010
dibenzothiophene	0.028 $\pm$ 0.032	0.034 $\pm$ 0.029	0.011 $\pm$ 0.0071
fluoranthene	1.1 $\pm$ 0.86	0.74 $\pm$ 0.53	0.44 $\pm$ 0.21
pyrene	1.1 $\pm$ 0.74	0.68 $\pm$ 0.46	0.47 $\pm$ 0.23
benzo[b]fluorene	0.27 $\pm$ 0.23	0.09 $\pm$ 0.059	0.11 $\pm$ 0.071
benz[a]anthracene	0.73 $\pm$ 0.43	0.43 $\pm$ 0.23	0.39 $\pm$ 0.13
triphenylene+chrysene	1.2 $\pm$ 0.42	1.2 $\pm$ 0.44	0.84 $\pm$ 0.20
naphthacene	0.24 $\pm$ 0.20	0.064 $\pm$ 0.046	0.21 $\pm$ 0.15
benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene	2.4 $\pm$ 0.36	1.4 $\pm$ 0.16	1.6 $\pm$ 0.074
benzo[k]fluoranthene	0.73 $\pm$ 0.12	0.64 $\pm$ 0.066	0.46 $\pm$ 0.039
benzo[e]pyrene	1.0	1.0	1.0
benzo[a]pyrene	0.92 $\pm$ 0.41	0.65 $\pm$ 0.19	0.74 $\pm$ 0.14
perylene	0.21 $\pm$ 0.063	0.11 $\pm$ 0.037	0.12 $\pm$ 0.020
3-methylcholanthrene	0.019 $\pm$ 0.026	0.0048 $\pm$ 0.014	0.015 $\pm$ 0.019
dibenzanthracenes	0.19 $\pm$ 0.036	0.15 $\pm$ 0.022	0.16 $\pm$ 0.018
benzo[ghi]perylene	1.1 $\pm$ 0.11	0.64 $\pm$ 0.13	0.91 $\pm$ 0.085
indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.90 $\pm$ 0.17	0.48 $\pm$ 0.070	0.77 $\pm$ 0.072
coronene	0.36 $\pm$ 0.087	0.14 $\pm$ 0.062	0.29 $\pm$ 0.034
dibenzo[a,h]pyrene	0.12 $\pm$ 0.10	-	0.079 $\pm$ 0.026
total	13 $\pm$ 3.3	9.0 $\pm$ 2.1	8.8 $\pm$ 1.2

^a BeP ratio was calculated as follows; amount of PAH / amount of BeP .

^b Values are mean $\pm$ SD

Table 7 Correlation coefficients between PAHs ratios to benzo[e]pyrene in this study and those in literature references

Reference	Pollution sources of PAHs and influenced air		Region	Air in China		
				Beijing	Yinchuan	Chengdu
				Jan./1998-Dec./2000	Jan.-Dec./1998	Oct./1999-Jul./2000
11	Vehicle related	Freeway tunnel	Shizuoka, Japan	-	-	-
1		Diesel particulate (SRM1650)	Maryland, U.S.A.	-	-	-
29		Roadway tunnel	Okayama, Japan	-	-	-
28		Baltimore Harbor Tunnel	Maryland, U.S.A.	-	-	-
22		Roadside air	Okayama, Japan	* 0.840	* 0.832	-
27	Coal related	City traffic air	Birmingham, U.K.	-	-	-
25		Residential coal burning area	Ohio, U.S.A.	-	* 0.773	-
25		Coke ovens	Ohio, U.S.A.	-	* 0.839	-
22		Industrial area (site1)	Okayama, Japan	* 0.817	* 0.803	* 0.948
22		Industrial area (site2)	Okayama, Japan	* 0.826	* 0.799	* 0.955
15	Others	Soderberg plant (station 1)	Jonquiere, Quebec, Canada	-	* 0.914	-
11		Urban air (SRM1649)	Washington, U.S.A.	* 0.787	* 0.737	-
11		Indoor air	Okayama, Japan	* 0.854	* 0.841	* 0.743
11		Rural area	Okayama, Japan	* 0.845	* 0.729	* 0.942
22		Residential area	Okayama, Japan	* 0.979	* 0.913	* 0.898
22	Moderately mountainous area	Moderately mountainous area (site1)	Okayama, Japan	* 0.970	* 0.919	* 0.892
22		Moderately mountainous area (site2)	Okayama, Japan	* 0.956	* 0.857	* 0.920

* Significant difference ($p < 0.01$)

Table 8 Diagnostic ratios deduced from the PAHs composition of several potential sources: data from reference 30

	Crude oil	User motor oil	Car emissions (gasoline)	Wood soot	Coal soot	Coal stove	Coal fired residential furnace emissions	Coke oven emissions	Hard coal combustion
Phe/(Phe+Anth)	~0.78	~0.99	0.77±0.12	—	—	—	~0.66	0.67±0.11	—
BaA/(BaA+Chr)	0.18±0.06	0.36±0.08	0.43±0.08	—	—	0.56±0.03	~0.52	0.51±0.06	0.58±0.02
BeP/(BeP+BaP)	0.16±0.12	~0.5	—	0.40±0.03	0.48±0.09	0.40±0.02	~0.39	0.43±0.05	0.43±0.04
Fluor/(Fluor+Pyr)	0.87±0.11	0.64±0.10	0.53±0.05	0.38±0.08	0.30±0.08	0.51±0.07	~0.48	~0.23	0.43±0.06
IcdP/(BghiP+IcdP)	—	0.25±0.50	0.18±0.03	0.62±0.07	0.56±0.12	0.47±0.09	~0.55	—	0.52±0.05

Phe: phenanthrene, Anth: anthracene, BaA: benz[a]anthracene, Chr: chrysene+triphenylene

BeP: benzo[e]pyrene, BaP: benzo[a]pyrene, Fluor: fluoranthene, Pyr: pyrene

IcdP: indeno[1,2,3-cd]pyrene, BghiP: benzo[ghi]perylene

Table 9 Molecular diagnostic ratios and BaP-equivalent carcinogenic powers of airborne PAHs in Beijing, Yinchuan and Chengdu, China

	Beijing 1998-2000		Yinchuan 1998		Chengdu 1999-2000	
	Mean in heating season ¹⁾	Mean in non-heating season ²⁾	Mean in heating season ¹⁾	Mean in non-heating season ²⁾	Mean in heating season ¹⁾	Mean in non-heating season ²⁾
Phe/(Phe+Anth) ³⁾	0.88	0.91	0.82	0.90	0.90	0.92
BaA/(BaA+Chr) ⁴⁾	0.43	0.30	0.25	0.24	0.33	0.30
BeP/(BeP+BaP) ⁵⁾	0.44	0.61	0.60	0.62	0.53	0.60
Fluor/(Fluor+Pyr) ⁶⁾	0.48	0.48	0.51	0.51	0.48	0.49
IcdP/(BghiP+IcdP) ⁷⁾	0.46	0.43	0.43	0.43	0.47	0.45
BaA/Chr ⁸⁾	0.77	0.43	0.34	0.33	0.50	0.44
BaP/BeP ⁹⁾	1.29	0.68	0.67	0.63	0.88	0.68
BghiP/BeP ¹⁰⁾	1.06	1.14	0.61	0.67	0.91	0.91
BaPE ¹¹⁾	80	16	104	99	55	20

1) heating season: 15 November - 15 March

2) non-heating season: 16 March - 14 November

3) phenanthrene to (phenanthrene + anthracene)

4) benz[a]anthracene to (benz[a]anthracene + (triphenylene + chrysene))

5) benzo[e]pyrene to (benzo[e]pyrene + benzo[a]pyrene)

6) fluoranthene to (fluoranthene + pyrene)

7) indeno[1,2,3-cd]pyrene to (benzo[ghi]perylene + indeno[1,2,3-cd]pyrene)

8) benz[a]anthracene to (triphenylene + chrysene)

9) benzo[a]pyrene to benzo[e]pyrene

10) benzo[ghi]perylene to benzo[e]pyrene

11) BaPE=0.06×benz[a]anthracene + 0.07×benzofluoranthene + benzo[a]pyrene + 0.6×dibenzanthracenes + 0.08×indeno[1,2,3-cd]pyrene

各々、545±592 μg/g, 1135±1357 μg/g, 566±321 μg/gであった。中国の大気のPAHs濃度は岡山県の大気濃度レベルの35~450倍、サンティアゴの20~80倍、アルジェの17~61倍と高値であり、重工業地域の影響を強く受けたシカゴ大気の大気濃度値と同程度であった。3都市のPAHs濃度プロファイル及び縮合環数別PAHsの総

PAHsに占める比率では、傾向を伴った季節変動を観測した。石炭燃焼の寄与が高い時4-ring PAHsの相対濃度が特徴的に高いが、中国3都市の場合、石炭燃焼の割合が高まる冬季に4-ring PAHsの相対濃度が上昇する傾向があった。環境大気中PAHsのbenzo[e]pyreneに対する相対濃度比(BeP ratio)と特徴的なPAHs比(molecular

diagnostic ratio) を用いた解析から、3都市の主要な発生源の影響を推定した。3都市とも共通して石炭燃焼の特徴が強く反映していたほか、北京では自動車のパターン、成都では火力発電所のパターン、銀川では家庭で使用する小型ボイラーのパターンがそれぞれ特徴的であった。

文 献

- 1) 国家統計局編：「中国統計年鑑」, p 8, 中国統計出版社 (1998) (中国語)
- 2) 国立環境研究所特別研究報告：「大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究」, 平成8-12年度, FY1996-2000 (2001)
- 3) 国環境ハンドブック：「第2節大気汚染」, pp68-72, 宗方正毅他編集, サイエンスフォーラム, 東京 (1997)
- 4) Wornat, J., Ledesma, B., Sandrowitz, K., Roth, J., Dawsey, M., Qiao, Y.-L. and Chen, W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan Province, China. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1943-1952 (2001)
- 5) 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)
- 6) 小田淳子, 安原昭夫, 松永和義, 斎藤 寛：高速道路におけるトンネルダクト堆積粉じんの多環芳香族炭化水素組成とその酸化体の生成, 衛生化学, **44**, 334-351 (1998)
- 7) 小田淳子, 前田 泉：超臨界 CO₂抽出による大気環境試料中の多環芳香族炭化水素類の測定とその解析, pp142-143, 第9回環境化学討論会講演要旨集 (2000)
- 8) Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G. and Oyola, P.: Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*, **33**, 4977-4986 (1999)
- 9) Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A. and Marino, F.: Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. *Atmos. Environ.*, **35**, 1843-1851 (2001)
- 10) Cotham, W.E. and Bidleman, T.F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2782-2789 (1995)
- 11) Oda, J., Maeda, I., 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)
- 12) Subramanyam, V., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J. and Reible, D.: Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, **19**, 3083-3091 (1994)
- 13) 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)
- 14) 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)
- 15) 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)
- 16) 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, 1999年3月
- 17) 環境庁大気保全局大気規制課：平成10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11年10月19日 (1999)
- 18) 環境庁大気保全局大気規制課：平成11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12年8月24日 (2000)
- 19) 環境庁環境管理局大気環境課：平成12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13年9月14日 (2001)
- 20) 環境省環境管理局大気環境課：平成13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14年10月17日 (2002)
- 21) 中川 有：大阪府における有害大気汚染物質対策について, 大気環境学会誌, **36(6)**, A75-82 (2001)
- 22) 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)
- 23) Westerholm, R.N., Alsberg, T.E., Frommelin, A.B.

- and Strandell, M.E.: Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances a gasoline-fueled automobile. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 925-930 (1988)
- 24) Westerholm, R.N. and Li, H.: Multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 965-972 (1994)
- 25) Daisey, J., Cheney, J. and Li, 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)
- 26) Nielsen, T.: Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.*, **30**, 3481-3490 (1996)
- 27) 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)
- 28) Benner, B., Godon, G. and Wise, S.: Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1269-1278 (1989)
- 29) 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)
- 30) Sicre, M.A., Marty, C. and Saliot, A.: Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmos. Environ.*, **21**, 2247-2259 (1987)
- 31) Nielsen, T., Jorgensen, H.E., Larsen, J.C. and Poulsen, M.: City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Sci. Tot. Environ.*, **190**, 41-49 (1996)
- 32) Cecinato, A.: Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), Benzo(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (NPAH) in suspended particulate matter. *Annali Di Chimica*, **87**, 483-496 (1997)

(Appendix)

燃料用の原料炭やフライアッシュに含まれている PAHs 含有量は大気中への直接的寄与としては大きくないが、本研究において有益なサポートデータであるだけでなく、科学的情報として多くの研究者らにとって価値がある。しかし、そのようなデータはほとんど公表されていないのが実情である。今回の報告では、研究の一環として、中国の各地で使用されている石炭中の PAHs 組成分析を行ったので、その分析結果を Appendix table として付記することにした。石炭は化石燃料の性質から低分子量 PAHs が豊富である点を考慮し、大気粉じんの 23PAHs に naphthalene から fluorene まで 7 成分を追加した 30PAHs について測定したデータである。

Appendix table Concentrations of PAHs in the samples of coal, charcoal briquette and fly ash in China ($\mu\text{g/g}$)

Material Producing region	Coal ^a						Charcoal ^a briquette	Fly ^a ash
	Datong	Yinchuan	Lanzhou	Dalian	Chongqing	low sulfur		
naphthalene	40	nd	0.0039	0.090	26	24	0.14	nd
1-benzothiophene	nd	nd	nd	nd	nd	3.0	0.0018	nd
2-methylnaphthalene	121	nd	0.013	13	106	35	0.18	nd
1-methylnaphthalene	85	nd	0.0039	7.2	25	23	0.12	nd
acenaphthylene	3.4	0.0037	nd	0.60	0.71	0.68	0.0073	nd
acenaphthene	1.3	0.0023	nd	0.19	1.6	1.0	0.0063	nd
fluorene	13	0.23	0.041	7.6	18	2.5	0.018	0.0025
phenanthrene	96	2.2	0.21	49	145	13	0.18	0.093
anthracene	15	0.026	0.0027	1.8	nd	8.1	0.020	0.0037
dibenzothiophene	2.1	0.15	0.023	6.4	21	2.4	0.015	0.0060
fluoranthene	61	0.14	0.016	5.3	4.8	24	0.061	0.040
pyrene	47	0.50	0.049	8.9	12	41	0.090	0.039
benzo[b]fluorene	45	0.17	0.023	9.6	13	17	0.024	0.0052
benz[a]anthracene	37	0.12	0.0051	4.7	4.5	16	0.032	0.0065
triphenylene+chrysene	33	0.85	0.078	13	40	20	0.061	0.028
naphthacene	1.6	nd	0.0033	nd	nd	5.8	0.0057	nd
benzo[b]fluoranthene+	59	1.63	0.28	7.3	16	79	0.036	0.011
benzo[j]fluoranthene								
benzo[k]fluoranthene	25	0.015	0.0019	2.3	1.4	29	0.019	0.0067
benzo[e]pyrene	32	1.12	0.16	7.8	18	26	0.032	0.0093
benzo[a]pyrene	34	0.19	0.011	5.9	4.8	28	0.018	0.0056
perylene	3.6	0.016	0.0016	2.7	nd	14	0.0039	0.0017
3-methylcholanthrene	0.081	nd	nd	0.059	nd	17	0.0060	nd
dibenzanthracenes	4.8	0.17	0.025	2.7	4.6	4.5	0.0060	0.0042
benzo[ghi]perylene	35	0.74	0.19	5.5	9.7	37	0.012	0.0045
indeno[1,2,3-cd]pyrene	21	0.27	0.061	2.0	1.6	33	0.0043	0.0021
coronene	12	0.34	0.17	1.2	5.2	12	0.0066	0.0038
dibenzo[a,h]pyrene	1.1	0.0086	nd	nd	nd	1.2	nd	nd
Σ 2-ring PAHs ^b	246(30)	nd	0.021(2)	20(12)	157(33)	86(17)	0.43(39)	nd
Σ 3-ring PAHs ^c	131(16)	2.6(29)	0.27(20)	66(40)	186(39)	28(5)	0.24(22)	0.10(38)
Σ 4-ring PAHs ^d	224(27)	1.8(20)	0.17(13)	42(25)	74(15)	123(24)	0.27(25)	0.12(45)
Σ 5-ring PAHs ^e	159(19)	3.1(36)	0.47(35)	29(17)	46(10)	198(38)	0.12(11)	0.038(14)
Σ 6-ring PAHs ^f	57(7)	1.0(11)	0.25(18)	7.5(5)	11(2)	71(14)	0.017(2)	0.0067(2)
Σ 7-ring PAHs ^g	12(1)	0.34(4)	0.17(12)	1.2(1)	5.2(1)	12(2)	0.0066(1)	0.0038(1)
Σ 23PAHs ^h	565	8.6	1.3	137	302	428	0.63	0.27
Σ 30PAHs	829	8.8	1.4	165	479	518	1.1	0.27

^a nd is <0.001 $\mu\text{g/g}$

^b Σ 2-ring PAHs means sum of naphthalene, 1-benzothiophene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene

^c Σ 3-ring PAHs means sum of acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, dibenzothiophene

^d Σ 4-ring PAHs means sum of fluoranthene, pyrene, benzo[b]fluorene, benz[a]anthracene, triphenylene+chrysene, naphthacene

^e Σ 5-ring PAHs means sum of benzo[b]fluoranthene+benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, 3-methylcholanthrene, dibenzanthracenes

^f Σ 6-ring PAHs means sum of benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]pyrene

^g Σ 7-ring PAHs means coronene

^h Σ 23PAHs means sum of phenanthrene to dibenzo[a,h]pyrene