

ノート

浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類 について(5)

— 黄砂飛来時の状況について —

佐来栄治, 吉岡 理

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contained in Suspended Particulate Matter (V) — Current Condition of Dust of Sand Storm —

Eiji SARAI and Osamu YOSHIOKA

2011年5月の黄砂の飛来時にパーソナルカスケードインパクト(PCI)サンプラーを用い粒径別の多環芳香族炭化水素類(PAHs)と粒子濃度の実態調査を当保健環境研究所の屋上で行い, これまでの調査結果等との比較を行った. その結果, 粒子濃度については, 黄砂飛来時には $2.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m} > 2.5\mu\text{m}$ 以下 $> 10\mu\text{m}$ 以上の粒径の順に高い傾向を示したが, PAHsの粒径別濃度については, これまでと同様 $2.5\mu\text{m}$ 以下 $> 2.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m} > 10\mu\text{m}$ 以上の粒径の順に高かった. また, 今回の調査期間において黄砂飛来によって PAHs濃度は, 黄砂の影響がない状態に比べて6倍程度高くなったと考えられた.

キーワード: 黄砂, パーソナルカスケードインパクトサンプラー, 浮遊粒子状物質, 多環芳香族炭化水素類, 粒径別実態調査

はじめに

2007～2010年度まで, 自動車NO_x・PM法の対策地域である三重県北勢地域内の3地点(納屋, 桑名, 桜)において, パーソナルカスケードインパクト(PCI)サンプラーを用いて浮遊粒子状物質について粒径別(2.5 μm 以下(PM_{2.5}に相当PC-3), 2.5～10 μm (PC-2), 10 μm 以上(PC-1))の多環芳香族炭化水素類(PAHs)と粒子濃度の調査を行った.

その結果, PAHsの粒径別濃度については, PC-3>PC-2>PC-1の順に高く, 地点別では, 各粒径とも納屋>桑名>桜の順に高く, 粒子濃度については, 納屋, 桑名, 桜ともPC-3>PC-2>PC-1の順に高い傾向を示し, 調査開始以降桑名, 納屋においては, 粒子濃度が減少傾向にあることをこれまでに報告を行なった^{1～7)}. 本報では, 2011年5月の黄砂の飛来時に桜地点(保健環境研究所)にお

いてPCIサンプラーを用いて連続サンプリングを行い, 2008年8月～2011年3月までの桜地点の多環芳香族炭化水素類(PAHs)と粒子濃度の実態調査結果と比較検討等を行ったので報告する.

実験方法

1. 調査地点

調査地点は保健環境研究所の屋上で鈴鹿山麓にある(四日市市桜町3684-11).

2. 調査期間

2008年8月～2011年3月と2011年5月

3. 調査対象物質

以下に調査対象としたPAH 14物質の名称とその略称を示す.

- 1)ベンゾ(a)アントラセン (BaA)
- 2)クリセン (Chr)

- 3) ベンゾ(e)ピレン (BeP)
- 4) ベンゾ(b)フルオランテン (BbF)
- 5) ジベンゾ(a, c)アントラセン (DBacA)
- 6) ベンゾ(k)フルオランテン (BkF)
- 7) ベンゾ(a)ピレン (BaP)
- 8) ジベンゾ(a, h)アントラセン (DBahA)
- 9) ベンゾ(ghi)ペレリン (BghiP)
- 10) インデノ(1,2,3-cd)ピレン (IP)
- 11) ジベンゾ(a, e)ピレン (DBaeP)
- 12) ベンゾ(b)クリセン (BbC)
- 13) ピセン (Pic)
- 14) コロネン (Cor)

なお、BaA, Chr については、気温等の条件によりフィルタに捕集されない可能性のある物質であるが、同時分析が可能のため測定を行った。また、今回の解析では14種類のPAHをPAHsとし、おもに合計濃度で解析を行った。

4. 試薬・器具・装置

1) 試薬

・対象物質：BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IPはスペルコ製の混合標準原液を用いた。BePは東京化成製、BacA, CorはAldrich製、BbC, DBaeP, PicはAccuStandard社製の原体からアセトニトリルを用いて標準原液を調製した。各標準原液を混合して、アセトニトリルで希釈しPAHs標準液を調製した。

- ・トルエン：和光純薬残留農薬分析用(300)
- ・ジクロロメタン、ヘキサン：和光純薬残留農薬分析用(5000)
- ・アセトン：関東化学残留農薬分析用(5000)
- ・アセトニトリル：関東化学LC分析用
- ・精製水：ミリQ水(MILIPORE)を使用した。
- ・ジメチルスルホキシド：和光純薬

2) 装置・器具

- ・高速溶媒抽出装置(ASE-200), 11mL抽出セル：ダイオネクス(株)製
- ・高速液体クロマトグラフー分光蛍光検出器(HPLC-FLD)：Agilent Tec.社製1100シリーズ
- ・分析カラム：SUPELCOSIL LC-PAH (10cm × 4.6mm φ, 粒子径3μm)
- ・PCI サンプラー：東京ダイレック製
- ・高速冷却遠心器：(株)トミー精工 RS-18
- ・超音波発生装置：BRANSON社製 5510
- ・ロータリーエバポレーターおよびバキュームコントローラー一式：ビュッヒ社製
- ・恒温槽：抽出液の濃縮に40°Cで使用した。
- ・石英繊維フィルタ：PALLFLEX PRODUCTS CORP (25000QAT-UP) SIZE 47×20, 47mm
- ・0.2μm フィルタ：ADVANTEC製 DISMIC-13HPを使用した。

5. 採取・分析方法

1) 試料採取

石英繊維フィルタ(以下「フィルタ」と略)を装着したPCIサンプラーに大気試料を20L/minで表1に示したとおり50～97時間通気し、捕集を行った。捕集時間については、休日等のため一定にすることが出来なかった。

PCIサンプラーは、装着したフィルタに粒径10μm以上(PC-1), 2.5μm～10μm(PC-2), 2.5μm以下(PC-3,微小粒子)の3段階に大気中浮遊粒子を分級捕集することができる⁸⁾。

2) フィルタ

使用したフィルタは、サンプリング前後で湿度を50%に設定したデシケーター内に24時間以上保存し、秤量後サンプリングおよび分析に使用した。速やかに分析出来ない場合は、秤量後冷凍保存(-20°C)した。

3) 前処理(抽出)方法

PC-1, PC-2のフィルタは、有害大気汚染物質測定法マニュアルに従ってジクロロメタン超音波抽出法⁹⁾に付した。サンプリングを行ったPC-1, PC-2のフィルタを、細かく裁断し、遠心沈殿管(50mL)に入れ、ジクロロメタン15mLを加え、20分間超音波処理し、対象物質を抽出した。この抽出液を3000rpmで15分間遠心処理を行い、上澄み液10mLをスピッツ管に分取した。その後、ジメチルスルホキシド30μLを添加し、スピッツ管を恒温槽中で、窒素を吹き付けて乾固直前まで濃縮した。少量のアセトニトリルに再溶解後、1mLにメスアップし、0.2μmフィルタでろ過したものを分析溶液とした。PC-3のフィルタは、既報²⁾に従ってトルエン高速溶媒抽出法に付した。サンプリングを行ったPC-3のフィルタの半量を、細かく裁断しトルエン高速溶媒抽出法で抽出したトルエン溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、スピッツ管に移し、ジメチルスルホキシド30μLを添加した。その後の操作は、ジクロロメタン超音波抽出法と同様にして分析溶液を調製した。

4) 分析条件

前処理を行った分析溶液は、既報¹⁾の条件のとおりHPLC-FLDで分析を行った。

結果および考察

1. 試料採取期間について

2011年5月の浮遊粒子状物質がどのような状態にあったか知るために、四日市市桜付近の測定局においてPM2.5の測定装置が設置されていた一般環境測定局である桑名上野測定局(桑名市大字上野283)の2011年4月1日～6月30日までのSPM濃度およびPM2.5濃度の測定値を図1に示す。そ

表1 2011年5月のサンプリング期間および採取量について

検体番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
開始日時	5月2日 16:15	5月9日 9:00	5月13日 9:25	5月16日 7:47	5月18日 9:45	5月20日 15:21	5月23日 9:05	5月25日 15:25
終了日時	5月6日 17:19	5月13日 10:00	5月16日 9:25	5月18日 9:45	5月20日 15:19	5月23日 9:10	5月25日 15:25	5月27日 20:30
吸引時間(hour)	97	97	72	50	54	66	54	53
採取量(m ³)	116	116	86	60	64	79	65	64

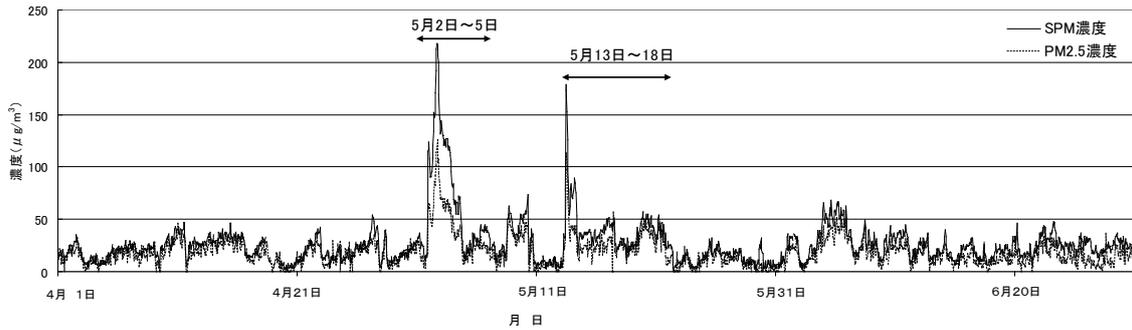


図1 2011年4月1日～6月30日の桑名上野測定局のSPM濃度およびPM2.5濃度

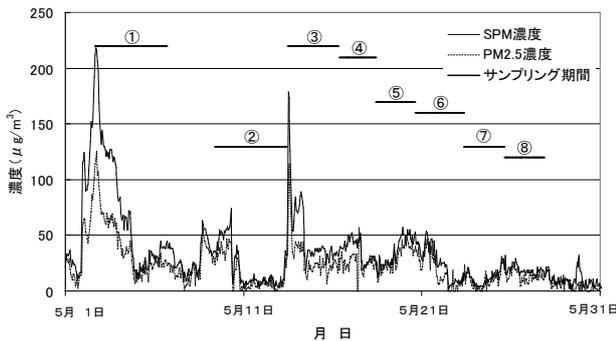


図2 2011年5月桑名上野測定局のSPM濃度およびPM2.5濃度とサンプリング期間

の結果、5月にSPM濃度およびPM2.5濃度が高く黄砂が飛来したことがわかった。次に黄砂が飛来した2011年5月について、SPM濃度およびPM2.5濃度および今回のサンプリング期間の関係を図2に示す。日本の各地で観測される、黄砂の粒子の大きさは粒子径4 μm にピークがある粒子の集まりである。そのため、SPM濃度とPM2.5濃度の高い、両者の差が大きい期間は黄砂が飛来したと考えられる。図1の結果からは、5月の2～5日および13～18日に黄砂の飛来があったと考えられた。また、規模は小さいが5月8～9日、18～23日および6月4～6日にも黄砂の飛来があったと考えられた。図2に示した結果より、①と③のサンプリング期間が黄砂の期間、④、⑤と⑥のサンプリングが小規模な黄砂の期間およ

び②、⑦および⑧のサンプリングが黄砂の影響がなかった期間と重なっていたと考えられる。

2. 粒子濃度について

表2に、2008年8月～2011年3月までの粒子濃度の最高月、最低月と平均値および2011年5月の調査結果を示す。また、図3に2008年8月～2011年3月および2011年5月の粒径別粒子濃度の経月変化を示す。

2008年8月～2011年3月までは各月ともPC-3>PC-2>PC-1の順に高い傾向にあったが、2011年5月①、③および④の期間については、PC-2>PC-3>PC-1の順に高かった。また、⑤、⑥および⑧の期間については、PC-2がPC-3に比べて濃度は低いものの平均値よりは高かった。黄砂の粒子は4 μm のものを中心に構成されているため、粒径2.5～10 μm を捕集するPC-2の濃度が高めの際は黄砂の影響を受けていると考えられる。粒子濃度および粒径割合から推察すると2009年5月の結果は、若干黄砂の影響を受けた可能性があると考えられる。

3. PAHs濃度について

表3に、2008年8月～2011年3月までのPAHs濃度の最高月、最低月と平均値および2011年5月の調査結果を示す。また、図4に2008年8月～2011年3月および2011年5月の粒径別PAHs濃度の経月変化を示す。

2008年8月～2011年3月までと同様に、2011年5月の調査結果についてもいずれの期間ともPAHs濃度はPC-3>PC-2>PC-1の順に高い傾向に

表2 2008年8月～2011年3月までの粒子濃度の最高月、最低月と平均値および2011年5月の調査結果

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	2008年8月～2011年3月の結果			2011年5月の結果							
	最高月	最低月	平均値	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
PC-1 ($10\mu\text{m}$ 以上)	12	0.76	3.8	11	2.6	25	13	7.0	11	3.2	7.2
PC-2 ($2.5\text{--}10\mu\text{m}$)	15	2.2	6.8	54	2.7	41	26	16	15	3.3	12
PC-3 ($2.5\mu\text{m}$ 以下)	28	5.7	15	35	8.6	35	23	29	24	9.3	16

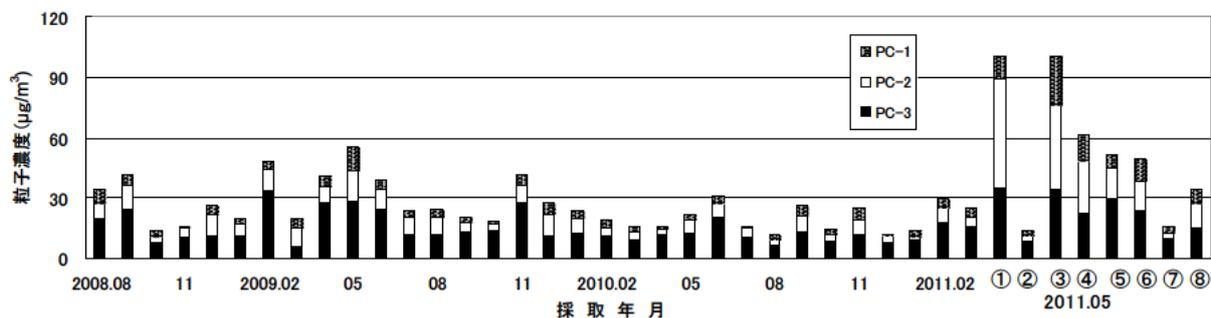


図3 2008年8月～2011年3月までの粒径別粒子濃度の径月変化および2011年5月の調査結果

表3 2008年8月～2011年3月までのPAHs濃度の最高月、最低月と平均値および2011年5月の調査結果

(単位: pg/m^3)

	2008年8月～2011年3月の結果			2011年5月の結果							
	最高月	最低月	平均値	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
PC-1 ($10\mu\text{m}$ 以上)	26	<1.0	5.3	19	2.5	97	110	170	130	1.7	1.5
PC-2 ($2.5\text{--}10\mu\text{m}$)	680	1.2	120	82	17	210	219	220	350	28	44
PC-3 ($2.5\mu\text{m}$ 以下)	2900	120	1100	1200	210	1900	1700	1700	1900	420	310

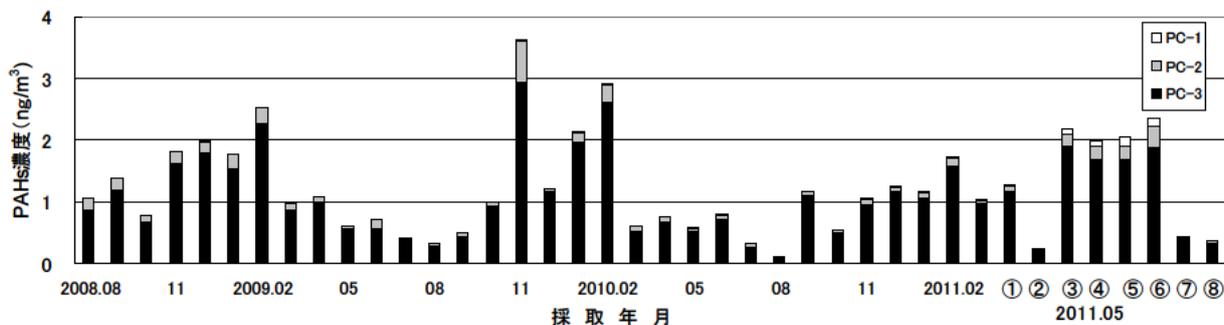


図4 2008年8月～2011年3月までの粒径別PAHs濃度の経月変化および2011年5月の調査結果

表4 2008年8月～2011年3月までの粒径別粒子中PAHs濃度の最高月，最低月と平均値
および2011年5月の調査結果

	2008年8月～2011年3月の結果			2011年5月の結果							
	最高月	最低月	平均値	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
	(ng/μg)										
PC-1 (10μm以上)	4.5	<0.01	0.99	1.8	1.0	3.8	8.5	26	12	0.53	0.20
PC-2 (2.5-10μm)	74	0.35	20	1.5	6.3	5.0	8.3	13	23	8.3	3.8
PC-3 (2.5μm以下)	220	18	80	33	24	54	74	57	12	45	20

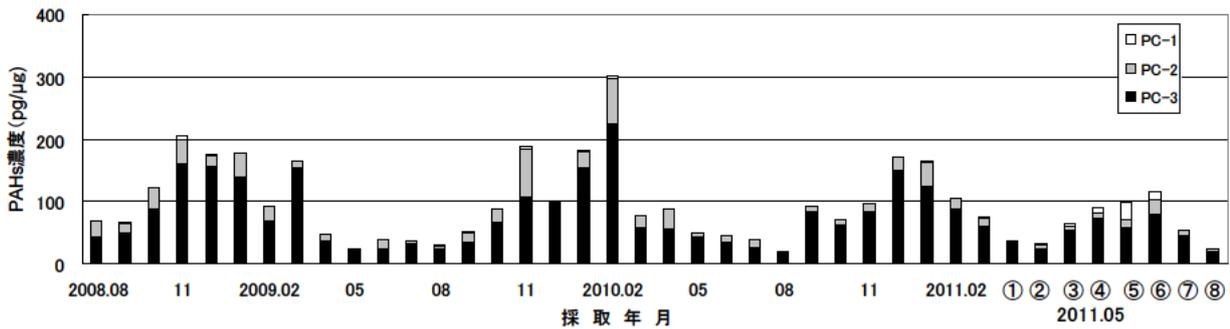


図5 2008年8月～2011年3月までの粒径別粒子中PAHs濃度の経月変化
および2011年5月の調査結果

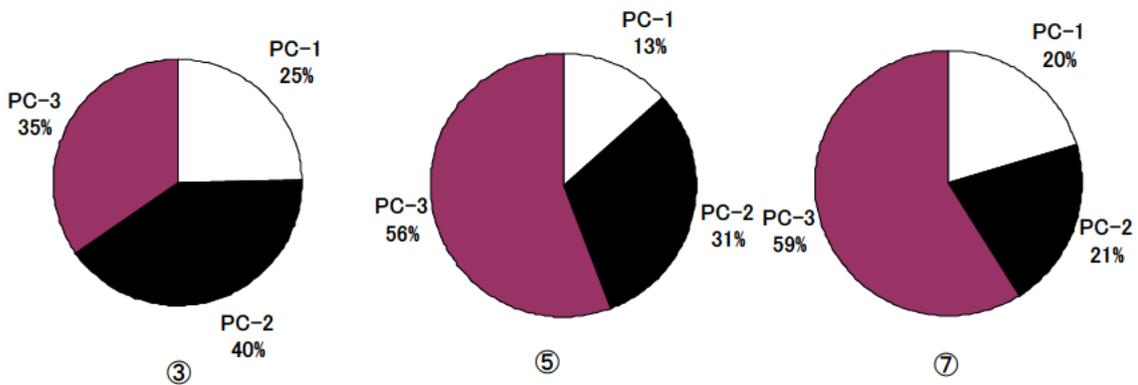


図6 期間③，⑤および⑦の粒子濃度の粒径別割合

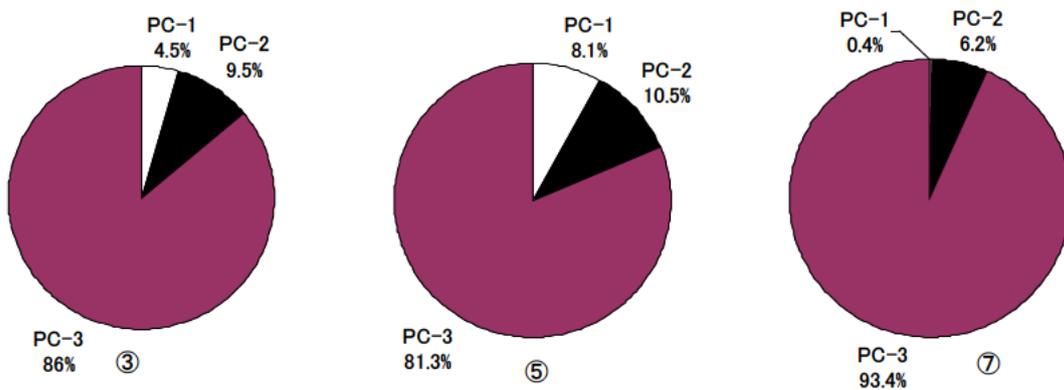


図7 期間③，⑤および⑦のPAHs濃度の粒径別割合

表 5-1 2011 年 5 月の PC-1 中の PAH 濃度

(単位:pg/m³)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
BaA	1.8	0.66	13	13	24	17	0.66	0.54
Chr	4.0	<3.3	22	26	34	29	<3.3	<3.3
BeP	1.9	<1.9	11	12	17	14	<1.9	<1.9
BbF	2.3	0.76	11	13	18	15	<1.7	<1.7
DBacA	<1.1	<1.1	2.0	2.0	1.8	1.5	<1.1	<1.1
BkF	1.0	0.39	2.0	2.0	9.4	7.4	0.37	0.36
BaP	1.7	0.71	11	12	21	15	0.63	0.57
DBahA	<1.7	<1.7	2.0	2.2	3.5	2.8	<1.7	<1.7
BghiP	1.5	<1.0	4.7	5.0	8.5	7.0	<1.0	<1.0
IP	3.4	<3.0	9	12	18	12	<3.0	<3.0
BbC	<1.3	<1.3	<1.3	2.3	1.5	1.5	<1.3	<1.3
DBaeP	0.20	<0.17	1.2	1.3	2.0	1.4	<0.17	<0.17
Pic	1.4	<1.5	5.7	6.0	8.7	6.8	<1.5	<1.5
Cor	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	3.5	<3.0	<3.0	<3.0

表 5-2 2011 年 5 月の PC-2 中の PAH 濃度

(単位:pg/m³)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
BaA	5.7	1.4	24	20	20	26	2.5	1.6
Chr	16	3.9	45	47	44	68	7.1	6.9
BeP	11	1.7	22	20	24	41	4.1	5.3
BbF	12	2.1	24	28	28	45	5.4	7.7
DBacA	<1.1	<1.1	5.1	2.7	2.2	4.1	<1.1	<1.1
BkF	5.4	1.2	12	14	14	21	2.6	3.2
BaP	7.7	1.7	22	21	23	36	3.7	3.6
DBahA	<1.7	<1.7	4.6	4.7	4.7	8.2	<1.7	<1.7
BghiP	6.1	1.2	10	12	12	21	<1.0	4.1
IP	12	2.5	22	25	27	48	<3.0	7.9
BbC	<1.3	<1.3	1.9	3.5	3.9	3.7	<1.3	<1.3
DBaeP	0.50	<0.17	2.2	2.1	2.5	3.9	0.20	0.21
Pic	5.4	1.5	12	14	15	21	2.1	3.9
Cor	<3.0	<3.0	<3.0	4.1	<3.0	4.9	<3.0	<3.0

表 5-3 2011 年 5 月の PC-3 中の PAH 濃度

(単位:pg/m³)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
BaA	41	11	150	110	100	100	20	11
Chr	140	29	370	300	250	250	58	38
BeP	130	19	170	190	150	170	36	29
BbF	160	26	240	220	240	250	63	49
DBacA	7.3	1.5	24	20	14	21	2.6	1.8
BkF	66	14	120	100	110	110	28	20
BaP	87	18	180	160	160	180	39	24
DBahA	23	4.4	40	36	40	51	9	5.6
BghiP	130	18	130	110	130	170	34	30
IP	240	40	280	260	290	330	76	61
BbC	16	4	23	21	23	31	6.6	3.6
DBaeP	6.4	1.6	17	14	16	19	2.3	1.6
Pic	66	14	100	97	110	130	28	21
Cor	60	8.2	50	39	47	66	17	15

あった。また、PAHs 濃度については黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) については、PC-1, PC-2, PC-3 の全ての粒径で、2008 年 8 月～2011 年 3 月の平均値に比べて高い傾向にあり、PC-1 では 20 倍程度高く、PC-2 および PC-3 については 2 倍程度高かった。粒子濃度および粒径割合から 2009 年 5 月に黄砂飛来の可能性があると考えられたが、PAHs 濃度が低く黄砂飛来はなかったと考えられた。

4. 粒子中の PAHs 濃度について

表 4 に、2008 年 8 月～2011 年 3 月までの PAHs 濃度の最高月、最低月と平均値および 2011 年 5 月の調査結果を示す。また、図 5 に 2008 年 8 月～2011 年 3 月および 2011 年 5 月の粒径別粒子中 PAHs 濃度の経月変化を示す。

粒子濃度の高い黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) の粒子中の PAHs 濃度については PC-1 が黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) に比べて高い傾向を示す以外、PC-2 および PC-3 についてあまり差は見られなかった。

5. 2011 年 5 月に飛来した黄砂の影響について

次に 2011 年 5 月にサンプリングした測定結果で黄砂について検討を行った。

1) 粒子濃度について

図 6 に③, ⑤および⑦の粒子濃度の粒径別割合を示した。黄砂飛来期間 (③) の粒子濃度の粒径別割合は、PC-2>PC-3> PC-1 の順に高く、黄砂の影響があると思われる期間 (⑤) についても PC-2 の粒子の割合は黄砂の影響がなかった期間 (⑦) に比べて高い。これは、前述したとおり黄砂の粒子は 4 μm のものを中心に構成されているため黄砂の影響がある期間は PC-2 が高い傾向になると考えられた。

2) PAHs 濃度について

PAHs 濃度は既報⁴⁾において、季節変化があり 2011 年 5 月の黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) と黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) とを比べると、黄砂飛来期間の PAHs 濃度は、黄砂の影響がなかった期間に比べて 6 倍程度高かった。このことは、既報¹⁰⁾にもあるとおり、東アジアの砂漠地帯や黄土地帯の粒子で構成される黄砂が、風によって拡散・移動して来る間に、石炭や石油等の化石燃料の燃焼時に発生する PAHs を取り込んで来たと考えられる。

図 7 に③, ⑤および⑦の PAHs 濃度の粒径別割合を示した。粒径別 PAHs 濃度の割合についても、粒子濃度の粒径別割合と同様、通常期 (⑦) に比べ黄砂飛来期間 (③) と黄砂の影響があると思われる期間 (⑤) は PC-1 および PC-2 の割合が高かった。

表 5-1～3 に、2011 年 5 月の各 PAH の粒径別濃度を示す。その結果、今回の調査では黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) と黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) の PAH の組成には、あまり差はなかったと考えられた。

まとめ

2011 年 5 月の黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) と黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) に PCI サンプラーを用いて浮遊粒子状物質の粒径別の多環芳香族炭化水素類(PAHs)と粒子濃度の調査を行った結果。次の知見が得られた。

1. 粒子濃度については、これまで PC-3>PC-2>PC-1 の順に高い傾向を示したが、黄砂飛来時には PC-2>PC-3>PC-1 の順に高い傾向を示した。
2. PAHs の粒径別濃度については、黄砂飛来に関係なく PC-3>PC-2>PC-1 の順に高かった。しかし、PC-1, PC-2, PC-3 の全ての粒径で、これまでの平均値に比べて高い傾向にあり、PC-1 では 20 倍程度高く、PC-2 および PC-3 については 2 倍程度高かった。
3. 黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) の粒子中の PAHs 濃度については PC-1 が黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) に比べて高い傾向を示す以外、PC-2 および PC-3 についてあまり差は見られなかった。
4. 今回の調査において黄砂飛来期間 (①, ③, ④, ⑤, ⑥) の PAHs 濃度は、黄砂の影響がなかった期間 (②, ⑦, ⑧) に比べて 6 倍程度高くなったと考えられた。

文献

- 1) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(1)ーフィルタからの抽出についてー, 三重保環研年報, 第 10 号, 62-68(2008).
- 2) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(2)ーフィルタからの抽出についてー, 三重保環研年報, 第 11 号, 74-82(2009).
- 3) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(3)ーフィルタからの抽出についてー, 三重保環研年報, 第 12 号, 63-71(2010).
- 4) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(4), 三重保環研年報, 第 12 号, 60-68(2011).

- 5) 佐来栄治, 西山 亨, 塚田 進: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について, 第 50 回大気環境学会年会講演要旨集, 454(2009).
- 6) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進, 大熊和行: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 94-95(2010)
- 7) 佐来栄治, 寺本佳宏, 西山 亨: 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について(Ⅱ), 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, 454(2011).
- 8) 生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究検討委員会: 生活環境中の汚染物質測定マニュアル.
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課: 有害大気汚染物質測定法マニュアル (水銀・ベンゾ [a] ピレン) (平成 11 年 3 月).
- 10) 西山 亨, 佐来栄治: 黄砂飛来時の多環芳香族炭化水素について, 三重保環研年報, 第 10 号, 48-54(2008).