

資 料

大気中多環芳香族炭化水素類高濃度日における 気象, オキシダント, 窒素酸化物等について

山川雅弘, 早川修二, 佐来栄治, 西山亨,
塚田進, 白井宣一郎

Behavior of Weather Condition, Oxidant, Nitrogen Oxide etc. in the Days of High Concentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air.

Masahiro YAMAKAWA, Shuji HAYAKAWA, Eiji SARAI, Toru NISHIYAMA,
Susumu TSUKADA and Senichirou SHIRAI

大気中の多環芳香族炭化水素類6物質を対象に, 三重県内5地点で月1回調査を実施した。

その結果, 多環芳香族炭化水素類が高濃度となった日のオキシダント濃度は低く, 平均風速, 日射量は比較的小さかった。また, 多環芳香族炭化水素類が高濃度となった日前後10日程度の窒素酸化物濃度, オキシダント濃度, 平均風速等を考察したところ, 調査地点だけでなく, それ以外の大気環境測定局ほぼ全ての地点で似かよった傾向(前後の日と比べて調査日の窒素酸化物濃度が高く, オキシダント濃度が低く, 平均風速が小さい等)がみられた。このことから, 今回考察した高濃度日は, 周辺発生源の発生量変化等よりも, 気象条件が大きく影響したのではないかと推測される。

キーワード: 多環芳香族炭化水素類, 大気, HPLC-FL

はじめに

大気中の多環芳香族炭化水素類のうち, ベンゾ[a]ピレンについては, 平成10年度から有害大気汚染物質調査対象物質として, 全国の自治体で実態調査を実施している。三重県でも北中部地域の4~6地点で調査を実施しており, ベンゾ[a]ピレンは当研究部で測定を実施している。

現在, 当研究部ではベンゾ[a]ピレンを高速液体クロマトグラフ蛍光検出器(HPLC-FL)を用いて分析を行っているが, 同時に分析可能な他の多環芳香族炭化水素類についても分析を実施している。

今回, 多環芳香族炭化水素類6物質を対象に実施した平成11~15年度5地点の調査結果について, 多環芳香族炭化水素類が高濃度になった日の気象条件等に注目し考察を行った。

方 法

1. 調査方法

調査は「有害大気汚染物質測定マニュアル」(平成10年3月環境庁大気保全局大気規制課)に従って以下の方法で行った。

(1) 捕集方法

ハイボリュームエアサンプラーによる24時間連続ろ紙捕集法を用いて月1回調査を行った。

(2) 分析方法

ろ紙上の対象物質はジクロロメタンを用いた超音波抽出法により抽出し, 濃縮, アセトニトリルに転溶後, 液体クロマトグラフ蛍光検出器で分析を行った。分析条件を表1に示した。

2. 調査地点

調査地点を表2及び図1に示した。調査地点はすべて大気環境測定局で, 三雲地点が自動車排ガス測定局, その他は一般環境測定局である。

表1 高速液体クロマトグラフ蛍光検出器 (HPLC-FL) の分析条件

装置	システムコントローラーおよびポンプ 蛍光検出器	Hewlett Packard(現Agilent Tec.社) 1090シリーズ Hewlett Packard(現Agilent Tec.社) 1100シリーズ
使用カラム		SUPELCOSIL LC-PAH 粒子径3 μ m 内径4.6mm 長さ5cm
カラム温度		25 $^{\circ}$ C
ポンプモード		イソクラティック
移動相	溶媒 流速	アセトニトリル75%、水25% 流速 0.8mL/min
試料注入量		10~20 μ L
各物質の検出波長		励起波長295nm、蛍光波長410nm

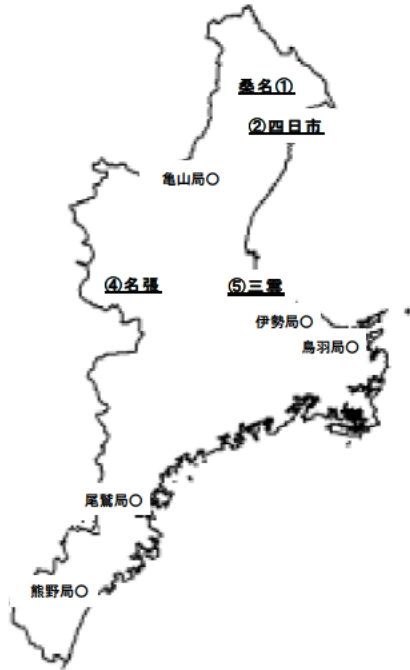


図1 調査地点

①~⑤: 調査地点, ○: 大気環境測定局

表2 調査地点

地点名	大気環境測定局区分
① (桑名) 桑名上野浄水場 ^{注)}	
② (四日市) 四日市北高校	一般環境大気測定局
③ (津) 津西が丘小学校	
④ (名張) 名張小学校	
⑤ (三雲) 国道23号三雲	自動車排ガス測定局

注) 桑名地点は平成14年度まで

表3 対象物質

1	ベンゾ[e]ピレン
2	ベンゾ[b]フルオランテン
3	ベンゾ[k]フルオランテン
4	ベンゾ[a]ピレン
5	ジベンゾ[ah]アントラセン
6	ベンゾ[ghi]ペリレン

表4 物質間の相関係数 (n = 203)

物質名	①	②	③	④	⑤	⑥
① ベンゾ[e]ピレン	—	0.96	0.96	0.97	0.92	0.95
② ベンゾ[b]フルオランテン	0.96	—	0.98	0.97	0.90	0.95
③ ベンゾ[k]フルオランテン	0.96	0.98	—	0.98	0.91	0.95
④ ベンゾ[a]ピレン	0.97	0.97	0.98	—	0.92	0.95
⑤ ジベンゾ[ah]アントラセン	0.92	0.90	0.91	0.92	—	0.93
⑥ ベンゾ[ghi]ペリレン	0.95	0.95	0.95	0.95	0.93	—

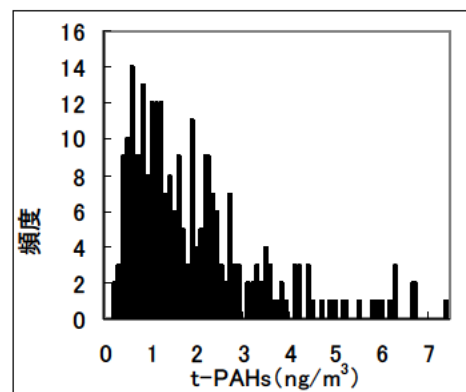


図2 t-PAHsの濃度度数分布

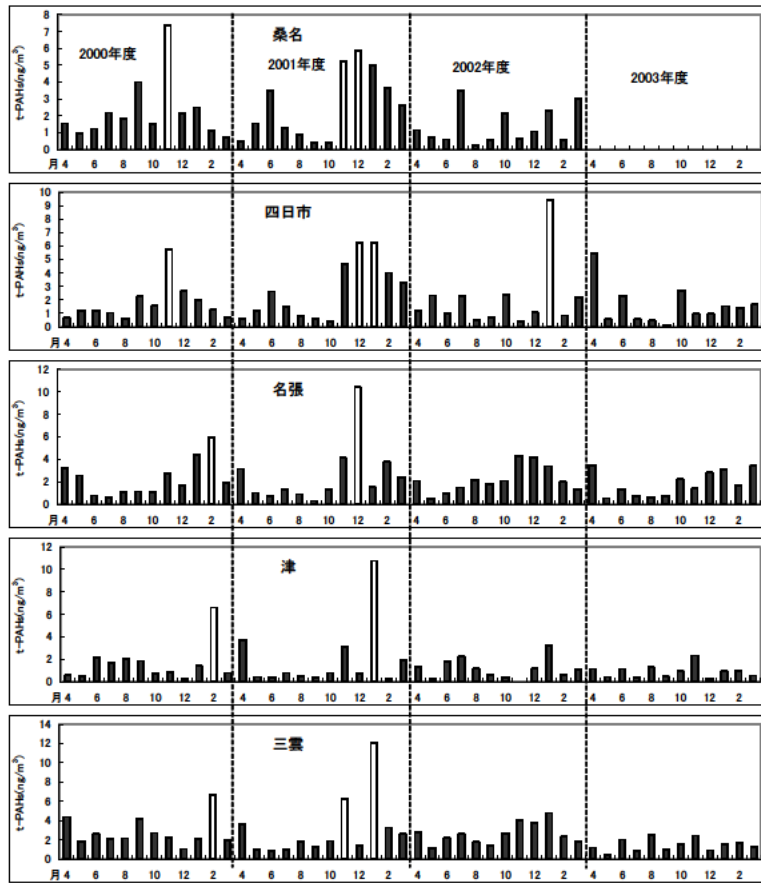


図3 t-PAHsの経月変化

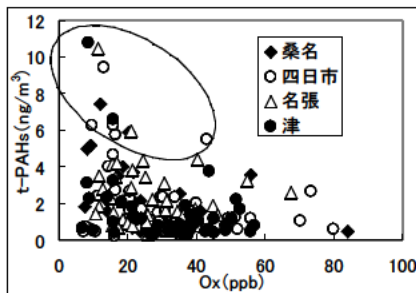


図4 t-PAHsとOx濃度の関係

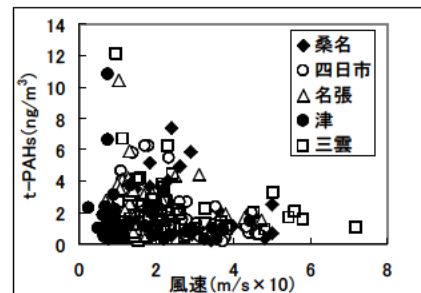


図5 t-PAHs濃度と風速の関係

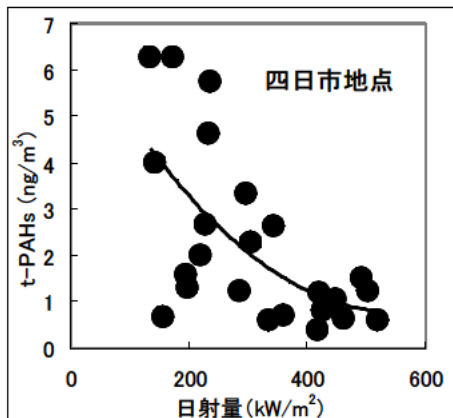


図6 四日市地点における t-PAHs濃度と日射量の関係

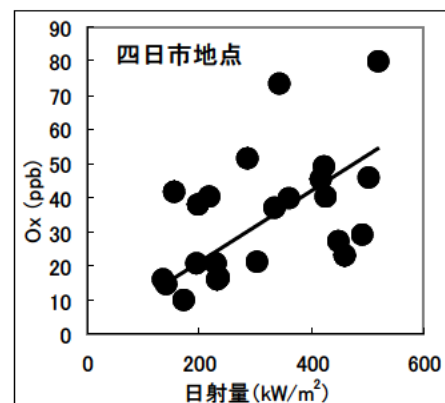


図7 四日市地点における Ox濃度と日射量の関係

なお、図 1 には後述の大気環境測定局も同時に示した。

3. 対象物質

対象物質を表 3 に示した。いずれの物質も人または動物に対して発がん性が疑われている物質¹⁾である。

結果及び考察

対象とした多環芳香族炭化水素類間の相関係数を表 4 に示した。

これによると、今回の調査では多環芳香族炭化水素類間で高い相関関係がみられた。このため、以下の考察は対象物質の濃度を合計した量（以下「t-PAHs」）を用いて行った。

1. 濃度分布及び経時変化

全地点の調査結果の t-PAHs 濃度分布(0.1ng/m³ 刻み)を図 2 に示した。これによると t-PAHs 濃度は 0.1 ~ 3ng/m³ に集中しており、その範囲に 80 % 以上があった。

次に各地点の経月変化を図 3 に示した。この図で、白抜きの棒グラフは濃度分布で低い方から 95% の濃度にあたる 5ng/m³ 以上のものである。これによると、各地点で 5ng/m³ 以上の日が 2 ~ 4 回あり、それは 11 月 ~ 2 月の秋から冬季のみであった。

2. オキシダント濃度、風速との関係

各地点における t-PAHs とオキシダント（以下「Ox」）濃度の関係を図 4 に示した。

Ox は光化学反応によって生成²⁾し高濃度となるが、そのような気象条件では、光分解されやすい多環芳香族炭化水素類の濃度は低くなると予想される。図 4 ではこの予想のとおり Ox が高濃度となった日の t-PAHs は低かった。逆に t-PAHs が高濃度の日（図中楕円で囲んだ部分）の Ox 濃度は低かった。

次に各地点における t-PAHs 濃度と平均風速との関係を図 5 に示した。

これによると、t-PAHs が 5ng/m³ 以上の場合、平均風速は 3m/s 以下、t-PAHs が 10ng/m³ 以上の場合には 1 m/s 以下であることがわかる。

以上のように、t-PAHs 高濃度日における Ox 濃度は低く、平均風速も比較的小さいことがわかった。

3. 日射量との関係

四日市地点における t-PAHs と日射量（1日合計）の関係を図 6 に示した。なお、日射量は四日市市新正に設置されている日射量計のデータを用いたが、日射量は平成 12 年度までしか計測していないため、平成 11 年度から 2 年間の関係を示した。

これによると、t-PAHs 濃度が高い日の日射量は低く、日射量の高い日の t-PAHs 濃度は低かった。上述（2.）のとおり多環芳香族炭化水素類は光に対して不安定のため、日射量の高い日は分解されやすく、濃度が高くなる日はなかったと考えられる。参考に Ox 濃度と日射量（1日合計）の関係を図 7 に示した。データ数が少なく、ばらつきが大きいものの、光化学反応により生成する Ox 濃度と日射量には正の相関関係（相関係数 0.52）がみられた。

一般的に多環芳香族炭化水素類濃度は夏季に低く、冬季に高い季節変動を示すといわれている³⁾。日射量は夏季に高く、冬季に低いことから、このことも季節変動に影響しているものと推測される。

4. 高濃度日における風速、窒素酸化物、オキシダント、浮遊粒子状物質濃度等の挙動

各地点で最も t-PAHs が高濃度となった調査日（四日市地点は 2003 年 1 月のデータが欠測のため 2 番目の調査日）の前後 10 日程度における、調査地点及びそれ以外の大気環境測定局の窒素酸化物（以下「NOx」）濃度、Ox 濃度、平均風速、浮遊粒子状物質（以下「SPM」）濃度及び非メタン系炭化水素（以下「NMHC」）濃度の経日変化をそれぞれ図 8 ~ 10 に示した。

図 10 四日市（2002 年 1 月 10 日）、津及び三雲地点高濃度日（2002 年 1 月 15 日）によると、調査日に当たる 10 日及び 15 日の NOx 濃度は、前後の日と比べてほとんど全ての地点で高かった。また、Ox 濃度及び平均風速についてもほとんど全ての地点で低く、小かったことがわかる。これについては上述（2.）のとおりである。

SPM 及び NMHC 濃度は、特に 15 日がすべての地点で高濃度となった。

また、他の高濃度日においてもこれほど明瞭ではないが同様の傾向がみられた。

このように、高濃度日における NOx 濃度等が調査地点だけでなく、広い範囲で同じ傾向を示

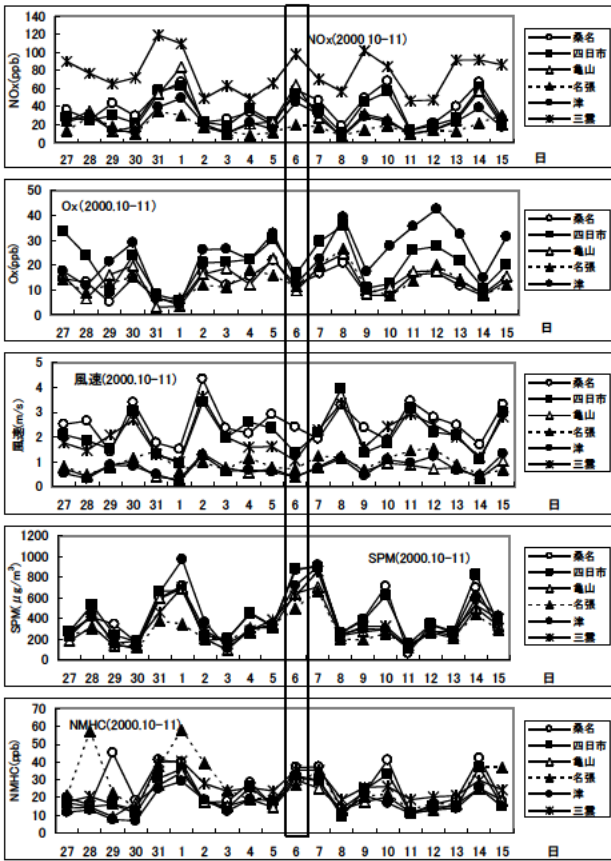


図8 桑名地点高濃度日（2000年11月6日）における桑名地点及び周辺大気環境測定局のNOx, Ox濃度及び風速の経日変化

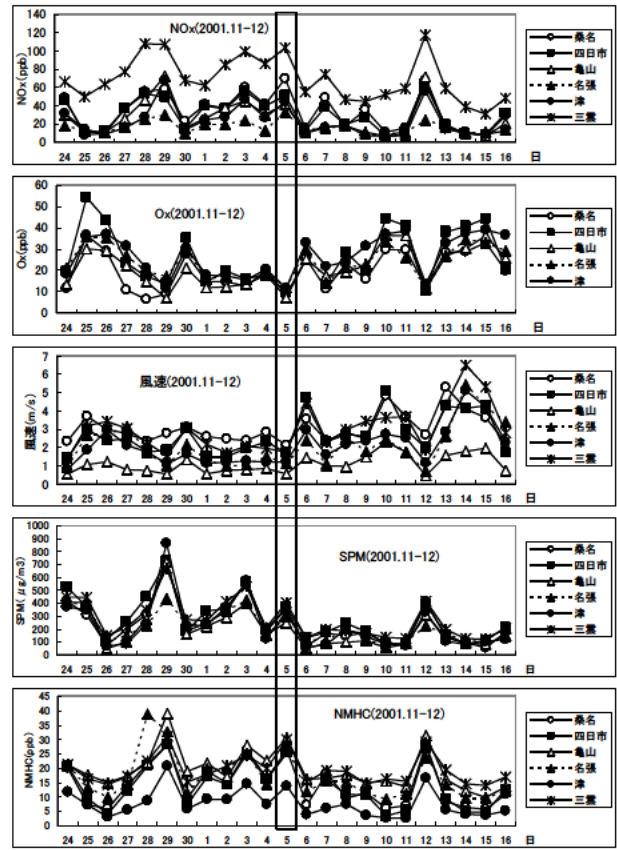


図9 名張地点高濃度日（2001年12月5日）における名張地点及び周辺大気環境測定局のNOx, Ox濃度及び風速の経日変化

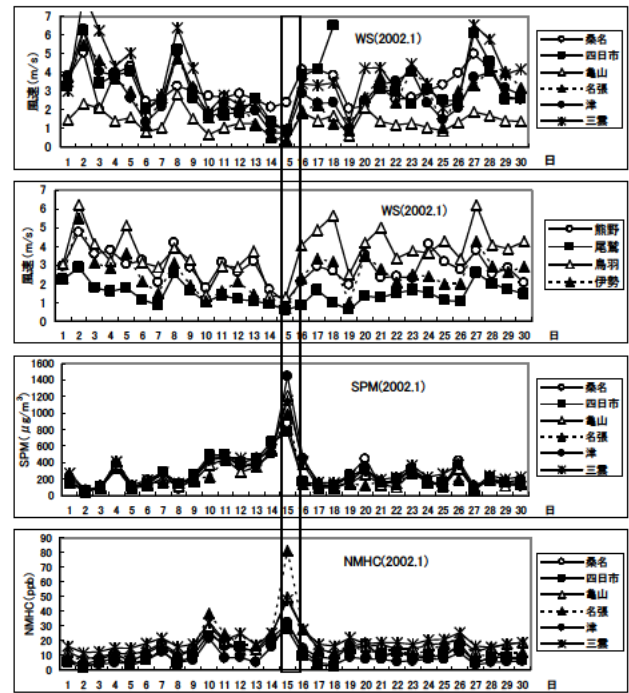
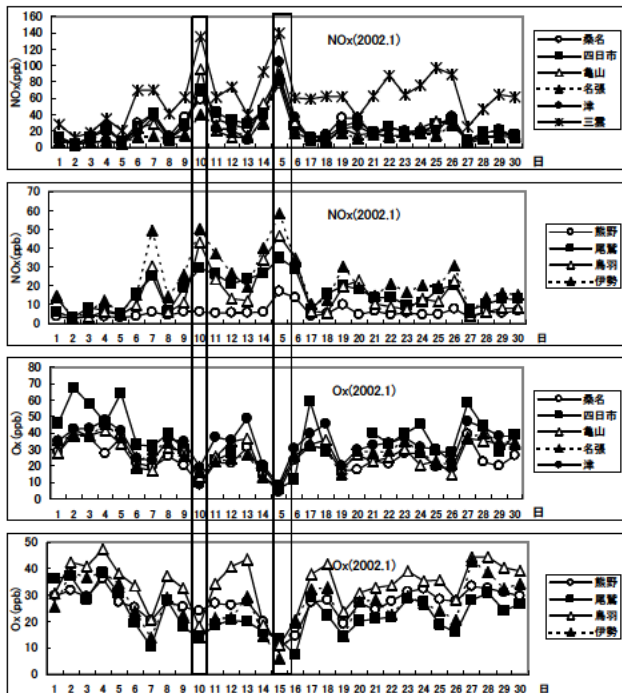


図10 四日市（2002年1月10日），津・三雲地点高濃度日（15日）における調査地点及び周辺大気環境測定局のNOx, Ox, 風速, SPM及びNMHCの経日変化

したことから，今回考察した高濃度日は，周辺発生源の発生量変化等よりも，気象条件が大きく影響したのではないかと推測される．

以上のように，多環芳香族炭化水素類が高濃度となった日の気象条件，NO_x，O_x 濃度等を考察し，高濃度の原因等を推測することは，対策等を検討する上で重要と考えられる．

まとめ

多環芳香族炭化水素類 6 物質を対象に三重県内 5 地点で月 1 回の頻度で調査を行ったところ，以下のとおりであった．

- 1) 多環芳香族炭化水素類間の相関は高かった．
- 2) t-PAHs が高濃度となった日の O_x 濃度は低く，平均風速及び日射量は小さかった．
- 3) t-PAHs 高濃度日及び前後 10 日の周辺大気環境測定局における NO_x 濃度，O_x 濃度及び平均風速を考察したところ，ほとんど全ての地点で同じような傾向（他の日と比べて調査日の NO_x 濃度高い，O_x 濃度低い，平均風速小さい等）がみられた．調査地点だけでなく，広範囲でこのような傾向がみられたことから，今回考察した高濃度日は，周辺発生源の発生量変化よりも，気象条件が大きく影響したのではないかと推測される．

文 献

- 1) (環境庁委託) 化学物質要覧作成調査平成元年，2 年及び 11 年度版 ((財) 日本環境協会)
- 2) 通商産業省環境立地局監修：公害防止の技術と法規
- 3) 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(2)131-140(2000)