

報告

道路沿道における多環芳香族炭化水素濃度について

泉川 碩雄 *姜 平 吉岡 秀俊
 秋山 薫 渡辺 武春 鎌滝 裕輝
 朝来野 国彦

*鞍山市環境保全局

1 はじめに

東京都におけるベンゾ (a) ピレンなどの発癌性を有する多環芳香族炭化水素(PAH)の排出源は、自動車が大きな割合を占めていると見られている。しかし、自動車に対する窒素酸化物や粉塵対策などの排出ガス規制が種々取られており、これらの対策がPAHの排出に対し大きな除去効果を示すことから、環境中におけるPAHの挙動も変化することが予想される。今回、自動車からのPAHの環境中における挙動を把握するために道路沿道とその後背地で調査を実施した。また、この調査は中国鞍山市からの研修生に対する研修の一環として実施した。研修は種々な発生源から排出される汚染物質の大気中での挙動を把握することとこれら汚染物質の測定に必要なイオンクロマトグラフ、原子吸光分析計、ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ・質量分析計、高速液体クロマトグラフなどの分析計の使用方法を習得することを目的に実施したものである。

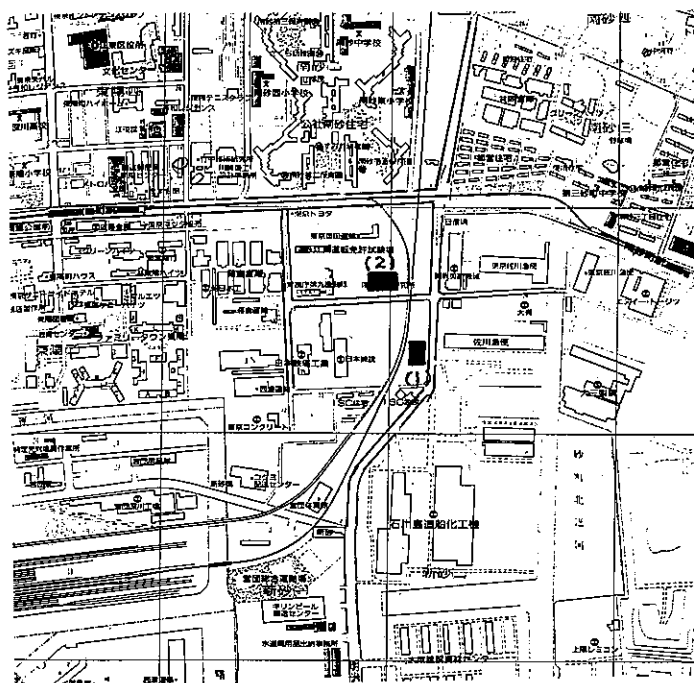


図1 試料採取地点 (1)東京都土木研究所 (2)東京都環境科学研究所

2 調査方法

(1) 調査地点及び調査年月日

ア 試料採取地点

東京都環境科学研究所

東京都土木研究所

図1に試料採取地点を示した。

イ 試料採取年月日

1992年10月12日～10月16日

(2) 調査内容

ア 試料の採取

1992年10月12日～16日に幹線道路沿道(東京都土木研究所)と道路から約300mの後背地(当研究所)の2地点で、大気中の浮遊粉塵をハイボリュームエアサンプラーを使用し採取した。

イ 調査項目

採取した浮遊粉塵に含まれるイオン種(硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩)、金属成分(カドミウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、亜鉛)、有機成分(脂肪族炭化水素、多環芳香族炭化水素、ニトロ多環芳香族炭化水素、含酸素化合物、含窒素化合物、含硫黄化合物)の測定を行った。

(3)分析方法

ア 試料の調製

(ア) ろ紙の秤量

ハイボリュームエアサンプラーで採取したろ紙を温度20℃、湿度50%の恒温槽に約24時間放置後、秤量した。

(イ) イオン種分析用試料の調製

試料採取ろ紙から直径30mm (7.1cm²) をベルトポンチを用い分割する。この分割試料にエタノール0.5mlを加え湿潤し、次に20mlの純水を加え超音波抽出を行う。抽出液をろ過し、ろ液をイオン種分析用試料とした。

(ウ) 金属成分分析用試料の調製

試料採取ろ紙から2×7インチ (90.3 cm²) を分割する。この分割試料を塩酸、過酸化水素による酸分解抽出を行い、金属成分分析用試料とした。

(エ) 有機成分分析用試料の調製

①脂肪族炭化水素等の分析用試料

脂肪族炭化水素、多環芳香族炭化水素 (ベンゾ(a)アントラセン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ピリレンを除いた、その他の多環芳香族炭化水素) ニトロ多環芳香族炭化水素、含酸素、含窒素、含硫黄化合物分析用試料として、試料採取ろ紙から直径47mmのベルトポンチで円形に6枚 (104cm²) を分割する。この分割試料をジクロロメタン抽出し、抽出液をカラムクロマトグラフ分画し、脂肪族炭化水素等の分析用試料とした。

②多環芳香族炭化水素の分析用試料

多環芳香族炭化水素のうち、ベンゾ(a)アントラセン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ピリレンについては、試料採取ろ紙から1×3.5インチ (8.9cm²) を分割する。この分割試料をアセトニトリル抽出し、抽出液を分析用試料とした。

イ 定性、定量分析

(ア) イオン種

イオン種の分析はイオンクロマトグラフ分析装置により行った。

(イ) 金属成分

金属成分の分析は、空気-アセチレンフレームを用い直接噴霧法による原子吸光光度計により行った。

(ウ) 有機成分

③脂肪族炭化水素等

カラムクロマトグラフ分画により得られた第1フラクションをKD濃縮器で濃縮する。これをガスクロマトグラフ (GC) に導入し分析した。定性は、n-ノナン (n-C₉) ~n-ヘキサトリアコンタン (n-C₃₆) までの標準物質でもとめた保持時間との一致を見ることにより行った。

定量は、n-C₉~n-C₃₆までの標準溶液を用いた1点絶対検量法により行った。

④多環芳香族炭化水素 (PAH)

カラムクロマトグラフ分画により得られた第2フラクションをKD濃縮器で濃縮する。定性は、この濃縮液をガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS) に導入し、マススペクトル測定により行った。また、定量はGC/MSのSIM法を用い1点絶対検量法により行った。

⑤ニトロ多環芳香族炭化水素 (ニトロPAH)

カラムクロマト分画により得られた第3フラクションをKD濃縮器で濃縮する。定性及び定量はPt/RhカラムでニトロPAHをアミノPAHに還元し、蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析する方法で行った。

定性には、ニトロPAHの標準溶液を用い、それらの標準液で求めた保持時間との一致を見ることにより行った。定量は1点絶対検量法により行った。

⑥含酸素、含窒素、含硫黄化合物

カラムクロマト分画により得られた第4フラクションをKD濃縮器で濃縮する。定性及び定量は、この濃縮液を多環芳香族炭化水素と同様にGC/MSによるマススペクトル測定とSIM法により行った。

⑦多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素のうちベンゾ(a)アントラセン (BaA)、ベンゾ(b)フルオランテン (BbF)、ベンゾ(k)フルオランテン (BkF)、ベンゾ(a)ピレン (BaP)、ベンゾ(ghi)ピリレン (BghiP) の5種についてはHPLC法により分析を行った。定性は、それぞれの標準液で求めた保持時間との一致を見ることにより行った。定量は1点絶対検量法により行った。

3 結果及び考察

(1) 浮遊粉塵

幹線道路沿道 (東京都土木研究所) と道路から約300mの後背地 (東京都環境科学研究所) (環境研) の2地点で採取した浮遊粉塵の濃度を表1に示した。

これによると、総粉塵量の濃度範囲は道路沿道に位置する土木研究所が75~143μg/m³、後背地の環境研が37~95μg/m³あり、道路沿道と後背地で約2倍の濃度差がみられる。

表1 浮遊粉塵濃度及びイオン濃度測定結果

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

地点名	試料採取日	粉塵濃度	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
土木研	10/12-13	127	9.79	8.31	6.00
	10/13-14	143	2.91	6.18	6.47
	10/14-15	75	1.54	4.54	3.54
	10/15-16	118	1.82	5.26	4.78
環科研	10/12-13	95	12.29	9.36	5.27
	10/13-14	64	3.11	6.37	4.61
	10/14-15	37	1.44	4.01	2.93
	10/15-16	53	1.20	5.74	2.92

(2) イオン種

2地点の浮遊粉塵中の硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩の測定結果を表1に示した。

これによると、道路沿道と後背地とで硫酸塩に多少濃度差が見られるが塩酸塩、硝酸塩にはほとんど濃度差がみられない。しかし、浮遊粉塵中に占める割合では、平均値で硫酸塩が土木研究所で4.5%、環境研で6.5%であり、ほぼ同値であるが硝酸塩は、土木研究所が5.3%、環境研が10.4%で約2倍の差となっている。なお、硫酸塩の割合は、1981~1984年にかけて実施した「道路沿道付近における粒子状物質調査」¹⁾における京葉国道の篠崎町や亀戸の結果5.2%と類似した値であった。

3-3 金属成分

2地点の浮遊粉塵中のカドミウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、亜鉛の測定結果を表2に示した。

これによると、道路沿道と後背地とで鉄、マンガンの濃度差が見られるが、他の成分には濃度差がみられない。浮遊粉塵中に占めるこれら金属成分の割合でも鉄、マンガンの割合が土木研究所がそれぞれ2.8%、0.15%、環境研が1.5%、0.07%で道路沿道のほうが後背地に比べ高い値を示している。他の金属成分は後背地が高い値となっている。

鉄、マンガンは土壌由来成分であることから道路沿道

では、道路からの舞上がり粉じんの影響が大きいことを示唆している。

表2 浮遊粉塵中の金属成分濃度測定結果

単位: (Fe: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (他は ng/m^3)

地点名	試料採取日	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
土木研	10/12-13	10.2	12	318	4.12	281	24	219	584
	13-14	2.4	11	309	4.14	155	8	88	362
	14-15	<0.6	9	200	1.71	128	17	71	194
	15-16	16.4	8	210	3.28	134	11	151	362
環科研	10/12-13	6.8	9	214	0.74	60	27	240	518
	13-14	12.3	17	203	1.13	53	28	70	205
	14-15	6.1	13	168	0.46	25	12	105	176
	15-16	20.4	14	204	1.22	38	4	119	285

(3) 有機成分

①脂肪族炭化水素等

浮遊粉塵のジクロロメタン抽出液をカラムクロマトグラフ分画し得た第1フラクションのGC分析で炭素数17のヘプタデカン(C_{17})~33のトリトリアコンタン(C_{33})までの脂肪族炭化水素が確認された。主成分はテトラコサン(C_{24})~ヘキサコサン(C_{26})であった。浮遊粉塵中の C_{17} ~ C_{33} までの成分の総量で求めた脂肪族炭化水素の2地点での測定結果を表3に示した。

表3 浮遊粉塵中の有機成分濃度測定結果

地点名	試料採取日	AHC	Ph	Fl	Py	BaA	BbF	BkF	BaP	BghiP
土木研	10/12-13	3.4	89	98	260	2.03	6.42	1.47	2.88	3.02
	10/12-13	2.7	83	150	220	1.10	2.08	0.39	0.67	0.77
	10/14-15	2.8	37	85	130	1.38	2.43	0.47	0.83	0.77
	10/15-16	3.2	60	80	120	0.99	2.16	0.42	0.72	0.76
環科研	10/12-13	0.5	53	100	130	1.26	5.69	1.37	2.69	3.63
	10/13-14	-	14	37	-	0.40	1.61	0.38	0.60	0.80
	10/14-15	1.8	24	32	38	0.32	1.27	0.30	0.47	0.70
	10/15-16	0.3	23	29	35	0.39	1.49	0.35	0.52	0.78

注) 1) AHC: 脂肪族炭化水素、Ph: Phenanthrene、Fl: Fluoranthene、Py: Pyrene
 BaA: Benzo(a)anthracene、BbF: Benzo(b)fluoranthene、BkF: Benzo(k)fluoranthene
 BaP: Benzo(a)pyrene、BghiP: Benzo(ghi)perylene
 2) 単位: 脂肪族炭化水素は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、他の成分は ng/m^3

これによると、総脂肪族炭化水素の濃度範囲は、道路沿道が2.7~3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、後背地が0.3~1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

②多環芳香族炭化水素

浮遊粉塵のジクロロメタン抽出液をカラムクロマトグラフ分画し得た第2フラクションのGC/MSによるマススペクトル測定でフェナントレン、フルオランテン、ピレンと、これらのメチル化合物が確認された。確認されたフェナントレン、フルオランテン、ピレンについてSIM法により定量を行った。2地点の結果を表3に示した。

また、HPLC法により定量を行ったBaA、BbF、BkF、BaP、BghiPの2地点での結果を表3に示した。

これによると、各成分とも道路沿道と後背地とでほとんど濃度差が見られない。また、BaPとBghiPの比率(BghiP/BaP)を見ると平均で土木研究所が1.06、環境研が1.42であった。これまでに都内59地点で採取した土壌でのBghiP/BaP比が平均値で1.25で、この値は都内12地点で継続調査している大気浮遊粉塵中での平均値1.57と類似していることを報告²⁾したが、この結果もこれと類似したものとなっている。BaPなどのPAHの都市部における主発生源が自動車とされているが、今回の調査に見られるように道路沿道と後背地とでほとんど濃度差がないことから、他の発生源についても考慮すると同時に土壌経由についても検討する必要があると思われる。

③ニトロ多環芳香族炭化水素

浮遊粉塵のジクロロメタン抽出液をカラムクロマトグラフ分画し、得た第3フラクションをPt/Rhカラム還元、蛍光検出器付きHPLC分析の結果ニトロ多環芳香族炭化水素として、1-ニトロピレン(NP)の存在が確認された。結果を表3に示した。

これによると、道路沿道が0.15~0.23 ng/m^3 、後背地が0.05~0.12 ng/m^3 で、道路沿道のほうが後背地に比べ高くなっており、自動車の影響が示唆される。

④含酸素、含窒素、含硫黄化合物

浮遊粉塵のジクロロメタン抽出液をカラムクロマトグラフ分画し、得た第4フラクションのGC/MSによるマススペクトル測定で含酸素化合物としてフルオレノン(FLO)、アントラキノン(ANQ)が確認された。これら成分のSIM法により定量結果を表4に示した。

これによるとANQ濃度は、BaPなどの多環芳香族炭化水素成分の10~100倍高い濃度であった。また、その濃度はNPと同様に道路沿道のほうが後背地に比べ高い傾向にある。FLOは、濃度が2地点ともほぼ20 ng/m^3 となっている。これは、FLOのろ紙による捕集が不完全であることによると考えられる。

表4 浮遊粉塵中の有機成分濃度測定結果

単位: ng/m^3

地点名	試料採取日	1-NP	AnQ	F10
土木研	10/12-13	0.15	135	32
	10/13-14	0.23	110	32
	10/14-15	0.15	70	22
	10/15-16	0.21	80	26
環科研	10/12-13	0.12	94	22
	10/13-14	0.05	48	21
	10/14-15	0.05	37	21
	10/15-16	0.08	34	21

(注) 1-NP:1-Nitropyrene、AnQ:Anthraquinone、F10:Fluorenone

参考文献

- 1) 福岡三郎ら：道路沿道付近における粒子状物質の濃度分布傾向について、東京都公害研究所年報 1985 P11.
- 2) 泉川碩雄ら：東京都における土壌中の化学物質の分布(1) —多環芳香族炭化水素—東京都環境科学研究所年報 1991-2 P81.