

都内環境大気における多環芳香族炭化水素類について

天野 冴子 星 純也 佐々木裕子

要 旨

平成15年度における都内環境大気に含まれる多環芳香族炭化水素類（PAHs）9成分を一般環境と道路沿道で毎月測定し、PAHs濃度の月別推移、構成比を平成12年度、14年度のデータと比較検討をした。その結果、いずれのPAHsも一般環境に比べ、道路沿道の方が高い値を示した。また、大気中PAHs濃度は年々減少しており、PAHsの構成比も変化していることが明らかになった。しかし、年度ごとには一般環境と道路沿道のPAHs構成比はほぼ同様であった。また平成13年度、15年度に調査した自動車専用トンネル内空気においても、一般及び道路沿道と類似したPAHs構成比率を示した。自動車専用トンネル内空気と道路沿道、一般環境のPAHs構成比が類似している点、PAHs濃度が道路沿道>一般環境と減衰している点からPAHsの主な発生源は自動車であることが今回のデータからも示唆された。

キーワード：多環芳香族炭化水素類、環境大気、道路沿道、自動車排出ガス

Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air of Urban Area and Roadside

AMANO Saeko, HOSHI Junya, SASAKI Yuko

Summary

Concentration of 9 components of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in atmosphere at urban area and roadside in Tokyo were measured once a month in the Heisei 15 fiscal year. Monthly variation and composition of PAHs were evaluated and these data were also compared with previous data sampled in the Heisei 12 and 14 fiscal years. As a result, atmospheric concentration of each PAH at roadside was higher than that at urban area. As compared to individual PAHs ratio per B (a) P, constant ratio was found between urban air and roadside air. Same trend was observed in the Heisei 12 and 14 fiscal year individually. Moreover, the similar ratio were obtained from air in tunnel only for automobiles in the Heisei 13 and 15 fiscal year. It was indicated that the main sources of PAHs are automobile exhaust gas because the ratio of traffic tunnel air, urban air and roadside air is similar, and concentration of PAHs is decreasing with roadside > urban area.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Air, Roadside, Automobile exhaust gas

1 はじめに

環境中には化石燃料等の燃焼過程から発生した多環芳香族炭化水素（PAHs）が多種存在している。PAHsは発ガンあるいは突然変異を誘発する潜在性をもつ物質が多く^{1), 2)}、最近では内分泌攪乱作用を示す事も疑われており³⁾、都民の健康な生活、環境保全の上で着目する必要がある。しかし、有害大気汚染物質の中の「優先取組物質」であるベンゾ（a）ピレンについては測定データが数多く存在するが、その他のPAHsについての都市大気中濃度を継続的に測定した例はほとんどない。そこで、平成15年度において都内の一般環境、道路沿道に含まれるPAH9成分を毎月測定し、月別推移、PAHsの構成比を検討した。また、同一地点において平成12年度及び14年度に実施した4回の調査結果と比較検討したのであわせて報告する。

2 実験方法

(1) 調査地点、調査期間及び採取方法

調査地点周辺の概要を以下に示す。

① 国設東京一般大気測定局（以下国設）

東京都新宿区。新宿御苑の南東外れにあり、苑内には緑が多い。周辺にはオフィスビルがならび、固定発生源はない。

② 八幡山自動車排出ガス測定局（以下八幡山自排局）

東京都世田谷区。環状8号線沿道。周囲は住宅団地で、郊外型店舗が存在する。南東約600m先に千歳清掃工場がある。

調査は平成12年度、14年度は年4回（12年度：8,9,12,1月、14年度：5,8,11,2月）、平成15年度（H15.4～H16.3）は毎月1回行った。

PAHsの採取は事前に550℃で8時間加熱し、不純物を除去した石英繊維ろ紙をハイボリュームエアサンプラーに装着し、吸引流量1000L/分で24時間捕集した。

(2) 分析方法

PAHsの分析は有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾に準拠して行った。粉じん捕集ろ紙を37mm径のポンチで円形（10.75cm²）に切り抜き細切後、共栓付き遠心沈殿管（10ml）に入れた。これにジクロロメタン8mlを加え、15分間超音波抽出後、3000rpmで15分間遠心沈殿処理を行った。その上澄み液6mlを

窒素気流下で溶媒を揮散後、アセトニトリル1mlに転溶し、HPLC分析を行った。表1にHPLC使用機器、使用条件を示す。

(3) 分析項目

分析対象としたPAH9成分を表2に示した。なお、以下PAH成分は表中の略号で示す。

表2 調査対象物質

環数	物質名	略号
4	ベンゾ(a)アントラセン	B(a)A
5	ベンゾ(b)フルオランテン	B(b)F
5	ベンゾ(k)フルオランテン	B(k)F
5	ベンゾ(j)フルオランテン	B(j)F
5	ベンゾ(a)ピレン	B(a)P
5	ベンゾ(e)ピレン	B(e)P
6	ジベンゾ(a,h)アントラセン	DB(a,h)A
6	ベンゾ(ghi)ペリレン	B(ghi)P
6	インデノ(1,2,3-cd)ピレン	I(1,2,3-cd)P

3 結果および考察

1) PAHsの月変動、両地点の比較について

図1に一般環境、道路沿道の大気中PAHs9成分の月変動を示す。一般環境、道路沿道の両地点でPAHs9成分は、類似した変動を示した。また、図2には一般環境濃度に対する道路沿道濃度の割合について示す。平成15年度では各成分の年平均値は道路沿道では一般環境の1.1～1.8倍の値を示し、いずれのPAHsも一般環境のほうが低い値を示した。平成12年度、14年度の場合も道路沿道のほうが高く、それぞれ一般環境の2.1～2.8倍、1.8～2.5倍であった。どの成分も概ね道路沿道と一般環境の濃度差が少なくなっているが、減少割合等は異なっていた。

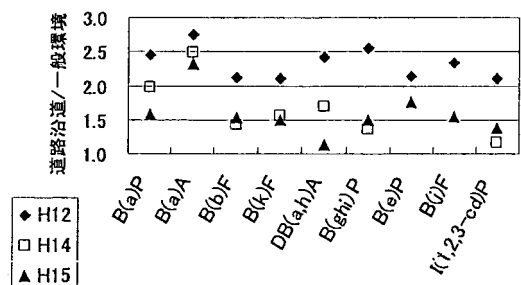


図2 各PAHsにおける一般環境濃度に対する道路沿道濃度の割合の経年変化

※ H14のB(e)P、B(j)Fは未測定

表 1 使用機器・分析条件

HPLC使用機器	
オートサンプラ	AS-1555 Intelligent Samplar(日本分光)
ポンプ	PU-1580 Intelligent HPLC pump(日本分光)
グラディエントポンプ	LG-2080-02 Ternary Gradient Unit(日本分光)
デガッサー	DG-2080-53 3-Line Degassar(日本分光)
記録計	807-IT Integrator (日本分光)
検出器	RF-10AXL Fluorescence Detctor(島津)

HPLC分析条件			
検出波長	励起波長 295nm、 蛍光波長 401nm	移動相 (グラディエント)	アセトニトリル : 水
カラム	LC-PAH (SUPELCO製) 長さ25cm、内径4.6mm		0分 70 : 30
カラム温度	40℃		2.5分 70 : 30
流量	1ml/min		15分 75 : 25
試料注入量	20ul		20分 80 : 20
			25分 100 : 0
			50分 100 : 0
		52分 70 : 30	

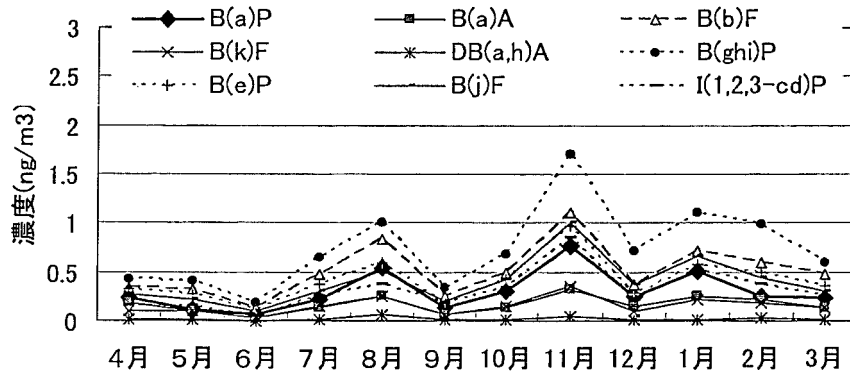


図 1-1 一般環境大気中PAHsの月別推移 (平成15年度)

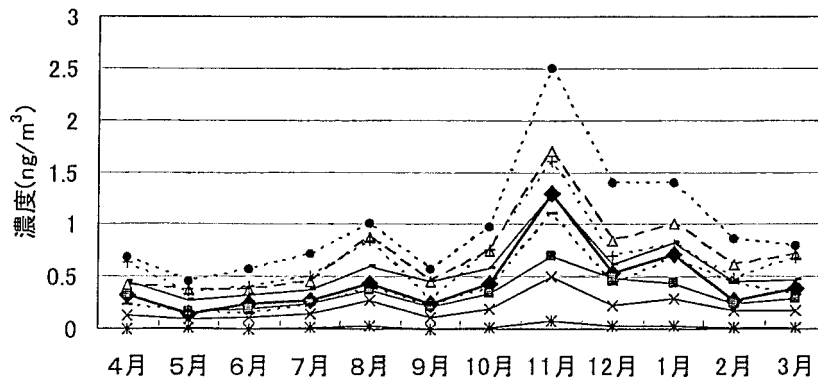


図 1-2 道路沿道大気中のPAHsの月別推移 (平成15年度)

3) PAHsの経年変化について

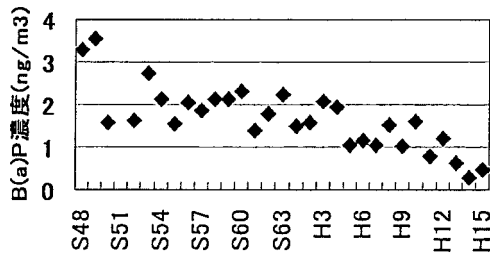


図3 B(a)Pの経年変化(都区内一般局平均)^{5), 6)}

ここ30年間で都区内一般局におけるB(a)P濃度は減衰し、平成15年度には昭和48年度の1/7程度となった(図3)^{5), 6)}。今回測定をした国設、八幡山自排局の大気中濃度の経年変化を比較した。代表例として平成12,14,15年で同じ月に測定をした8月の道路沿道のPAHs濃度を示す(図4)。沿道、一般環境共に1部の例外を除いて減少傾向が見られた。

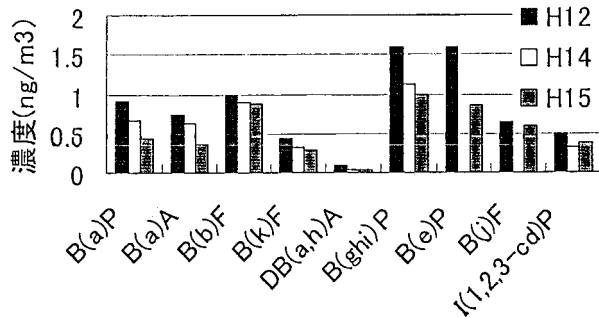


図4 道路沿道中PAHs9成分8月の測定値

次にB(a)Pに対する他のPAH8成分の比を比較した(表3)。B(a)Pは優先取り組み物質であり、他のPAHs類に比べて測定地点、測定回数が圧倒的に多い点、また、過去のデータも存在する点からこれを基準とした比をPAHs組成の評価に用いた。年度ごとに比較をすると一般環境と道路沿道ほぼ同一な値を示し、PAHsの発生源は同じであることが示唆された。

しかし、年度間を比較すると(表3)、B(b)F、I(1,2,3-cd)Pにおいては比率について上昇の傾向が認められた。平成14年には測定されていないが、B(j)F、B(e)Pも同様な傾向が認められた。そこで、昭和62年から現在までの都区内大気におけるB(a)Pに対するB(k)F、B(ghi)Pの比率を比較すると^{5), 6)}、B(k)Fはあまり変化が認められないが、B(ghi)Pは

平成11年から急激に上昇し、ここ数年はゆるやかな上昇傾向にあった(図5)。今回測定した結果でも同様な傾向がうかがえる(表3)。

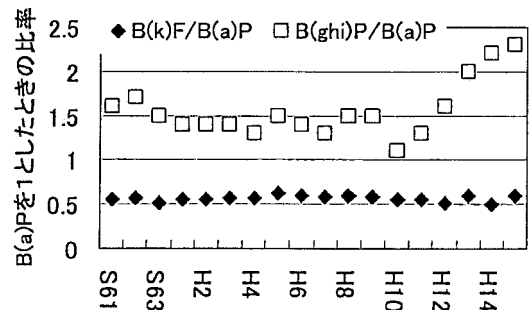


図5 都区内大気におけるB(k)F、B(ghi)PのB(a)Pに対する存在比の経年変化^{5), 6)}

2) 発生源データとの比較

都内環境大気中のPAHsの発生源を明らかにするために、本調査結果と固定発生源ガス、移動発生源データを比較、検討をした。

表4に環境大気と吉岡らの固定発生源排ガス⁷⁾を示す。固定発生源はB(a)Pを含め5成分が分析されていたため、B(a)Pに対するPAHs4成分の比率を比較した。ごみ焼却炉、ボイラー、鉛溶解炉いずれの発生源も環境大気より高い比率を示した。このことより、環境大気におけるごみ焼却炉、ボイラー、鉛溶解炉のような発生源の影響は低いと考えられる。

次に自動車排出ガスとの関連を明らかにするため、B(a)Pに対するPAHsの比率を平成13年、15年に調査した自動車専用トンネル内空気^{8), 9)}と比較した(表4)。自動車専用トンネル内空気は先に述べた固定発生源排ガスに比べ、環境大気と類似した比率を示した。また、トンネル内空気の平成13年と15年のデータを比較した結果、B(a)Pに対するB(k)Fの比率の変化はほとんど見られないが、B(ghi)Pは比率の上昇を認め、環境大気と似た構成比変動を示した(表3)。

以上より環境大気におけるPAHs成分の主要な発生源はB(a)Pを1としたPAHsの比率や、その比率の年度による変化からも自動車排出ガスと考えられた。東京都区内における交通量は全国平均に対して4倍以上もあるため¹⁰⁾、他地域に比べ自動車の影響は大きいと考えられる。今後はモニタリングを続けていくとともに、固定発生源、移動発生源のより正確な値を出すための分析法の開発、データの更新を実施していく必要があるであろう。

表3 B(a)Pに対するPAH8種の比(平均値)

	一般環境			道路沿道		
	H12	H14	H15	H12	H14	H15
B(a)A	0.73	0.62	0.59	0.80	0.80	0.85
B(b)F	0.82	1.9	1.8	0.73	1.3	1.8
B(k)F	0.40	0.58	0.54	0.36	0.46	0.51
DB(a,h)A	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.05
B(ghi)P	2.1	2.8	2.6	2.1	1.9	2.4
B(e)P	1.2		1.5	1.1		1.7
B(j)F	0.59		1.4	0.58		1.4
I(1,2,3-cd)P	0.65	1.2	1.0	0.55	0.75	0.92

H12年度は8,9,12,1月の平均をH14年度は5,8,11,2月の平均を示す

表4 移動発生源・固定発生源との比較(値はB(a)Pを1としたときの比率)

	固定発生源 ⁷⁾			自動車専用トンネル		(参考)
	ごみ焼却炉	ボイラー	鉛溶解炉	H13 ⁸⁾	H15 ⁹⁾	H15 一般環境
B(a)A	1.5~4.5	23.5	7.1	0.89	1.1	0.59
B(b)F	9.5~46.5	9.4	11.0	2.0	0.87	1.8
B(k)F	2.6~8.6	3.2	4.4	0.36	0.31	0.54
B(ghi)P	10.1~91.3	11.9	6.1	1.8	2.3	2.6

まとめ

1. 自動車専用トンネル内空気と道路沿道、一般環境のPAHs構成比が類似している点、PAHs濃度が道路沿道>一般環境と減衰している点からPAHsの主な発生源は自動車であることが今回のデータからも示唆された。
2. ごみ焼却炉等の固定発生源はB(a)Pを1としたPAHs4成分の比率が環境大気と異なり、環境大気にはあまり影響しないことが予想された。
3. 大気中PAHs濃度は年々減少しており、またPAHsの構成比も変化していることが明らかになった。今後とも環境大気の実態や対策効果の検証のためにも成分毎のモニタリングが必要と考えられる。

参考文献

- 1) 久松由東 大気環境中の発癌物質：大気環境学会誌 34(6) A43-A52 (1999)
- 2) 常盤寛 芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性、発がん性とその危険度：大気汚染学会誌 27(2) 73-84 (1992)
- 3) 鈴木忠男 自動車排気と内分泌攪乱物質：自動車

研究 22(7) 299-303 (2000)

- 4) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル H11.3 環境庁大気保全局大気規制課
- 5) 浮遊粒子状物質等測定データ集 平成13年2月 東京都環境科学研究所
- 6) (仮称) 大気環境データ集 印刷中 東京都環境科学研究所
- 7) 吉岡秀俊ら 固定発生源から輩出される多環芳香族炭化水素類の測定 東京都環境科学研究所年報 1998 155-16
- 8) 星 純也ら 第12回環境化学討論会講演要旨集 734 (2003)
- 9) 上野広行ら 自動車用自動車専用トンネル調査による排出ガス規制の効果 東京都環境科学研究所年報 2004
- 10) 東京都建設局 東京の道路整備 <http://www.kensetsu.metro.tokyo.jp/douken/lib/pdf/1sho.pdf>