

# 都市大気中の多環芳香族炭化水素濃度調査\*

—ガス状成分および粒子状成分—

岩 淵 美 香<sup>1)</sup>・松 尾 清 孝<sup>2)</sup>・林 久 緒<sup>3)</sup>

**キーワード** ①ガス状および粒子状多環芳香族炭化水素 ②粒子状物質 ③対 BeP 比  
④ハイボリューム・エアサンブラ

## 要 旨

首都圏の市街地を形成する川崎市内でガス状および粒子状多環芳香族炭化水素 (PAH) 濃度調査を夏期と冬期に実施した。

PAH 濃度は夏期に低く、冬期に高くなる季節変動を示した。4 環以下の PAH 成分は 5 環以上の PAH 成分に比べ濃度が高く、また 5, 6 環の PAH はほとんど粒子として存在し、3, 4 環の成分はベンゾ(a)アントラセンを除き粒子として存在する割合が 40% 以下であった。

ベンゾ(e)ピレンに対する濃度比を求めたところ、4 環以下の成分の対 BeP 濃度比から本調査地点が自動車排出ガスの影響を受けていることが示唆された。

今回用いたトータルサンブラによる PAH 濃度と並行稼動させたハイボリューム・エアサンブラ (HV) による PAH 濃度を比較したところ、5 環以上の成分については両者の値がほぼ一致し、従来法である HV 捕集法が 5 環以上の PAH 成分濃度の評価に十分対応できることがわかった。

## 1. はじめに

環境中には化石燃料等の燃焼過程から不完全燃焼により発生した多環芳香族炭化水素 (PAH) が多種存在し、その中には発がん性や変異原性を示すものも少なくない。

川崎市では、ハイボリューム・エアサンブラ (HV) を用いて大気浮遊粉じんを捕集し、PAH の中でも発ガン作用が指摘されているベンゾ(a)ピレンについては 1974 年から、また比較的濃度が高いベンゾ(k)フルオランテンおよび発ガン促進作用が指摘されているベンゾ(ghi)ペリレンについては

1984 年度から継続的に調査を行っている<sup>1,2)</sup>。さらに 1994～1997 年度においては、より多くの PAH の環境中濃度を把握するため、上記の 3 成分を含む 14 成分の PAH について濃度調査を行った<sup>3,4)</sup>。

ところで 4 環以下の PAH については通常環境ではその物理化学的性質から、一部もしくは大部分がガス状で存在し粒子との間で平衡状態にあると考えられる。山崎ら<sup>5)</sup>は蒸気圧の低い PAH が通常環境大気温度で粉じんから脱離することを報告しており、また吉岡ら<sup>6)</sup>、神谷ら<sup>7)</sup>の環境大気中 PAH 濃度調査でも 3 環成分については大

\*Survey of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Urban Air—Gaseous and Particulate Polynuclear Aromatic Hydrocarbons

<sup>1)</sup>Mika IWABUCHI (川崎市公害研究所) (Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection)

<sup>2)</sup>Kiyotaka MATSUO (川崎市公害監視センター) (Kawasaki City Pollution Monitoring Center)

<sup>3)</sup>Hisao HAYASHI (川崎市環境局) (Environmental Protection Bureau in Kawasaki City)

部分が、また4環成分についても気温によってフィルタ後段に装着したポリウレタンフォームから検出されるという結果を報告している。そのため、これまでの調査で使用しているHVを用いた捕集方法による多成分PAH濃度調査では、4環以下のPAHが捕集しきれずそれらの大気中濃度が過小評価されているおそれがある。そこでこれまでの調査結果を評価し、大気中のPAHの挙動を把握するためには粒子状PAHだけでなくガス状PAHの濃度を正確に把握することが必要である。

今回、通常のHVによる吸引速度と同等の面速度で、ろ紙とXAD樹脂を直列に配したローボリューム・エアサンプラによりPAHをガス状成分と粒子状成分に分別捕集し、環境大気中PAHの実態調査を行い、いくつかのポイントを重点に検討を行った。すなわち、①夏期、冬期におけるPAHのガス-粒子状態変化の実態、②PAH成分の濃度プロファイル、③従来法としてのHV捕集法の評価である。これらについてまとめたので以下に報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点

調査地点は川崎区田島町にある公害研究所屋上(地上高10m)とした。周辺は住宅が密集しており緑の少ない地点である。ここより南東約500m先を県道東京大師横浜線、首都高速横浜羽田空港線が通り、その先は臨海工業地帯となっている。

### 2.2 調査期間

調査期間は次のとおりである。

### 夏期

Run S1	: 1997年8月4～5日
S2	: 8月5～6日
S3	: 8月6～7日
S4	: 8月7～8日

### 冬期

Run W1	: 1997年12月8～9日
W2	: 12月9～10日
W3	: 12月10～11日
W4	: 12月11～12日

### 2.3 試料採取

粒子状PAHは直径47mmの石英繊維ろ紙(Pallflex2500QAT-UP)上に、ガス状PAHは石英繊維ろ紙の後段に連結したXAD樹脂を詰めた捕集管に大気吸引流量28l/minで捕集した(図1、以下これをトータルサンプラ<sup>8)</sup>と呼ぶ)。

捕集系全体はサンプラーヘッド、ダイヤフラムポンプおよび乾式ガスメータの順に構成した。サンプリングはこのトータルサンプラを3組とHVを1台同時に並行稼働させて行った。なお、この流量(面速度)はHVで吸引すると1m<sup>3</sup>/minに相当する。

以下では、XADに捕集されたPAHをガス状PAH、フィルターに捕集されたPAHを粒子状PAH、フィルターに捕集された粒子状物質をPMと呼ぶ。また、ガス状PAHと粒子状PAHの合計をトータル濃度と呼ぶ。

### 2.4 分析方法

#### 2.4.1 分析方法

フィルターに捕集された成分の抽出方法は松下ら<sup>9)</sup>の方法に基づいた。すなわち、粉じん捕集ろ

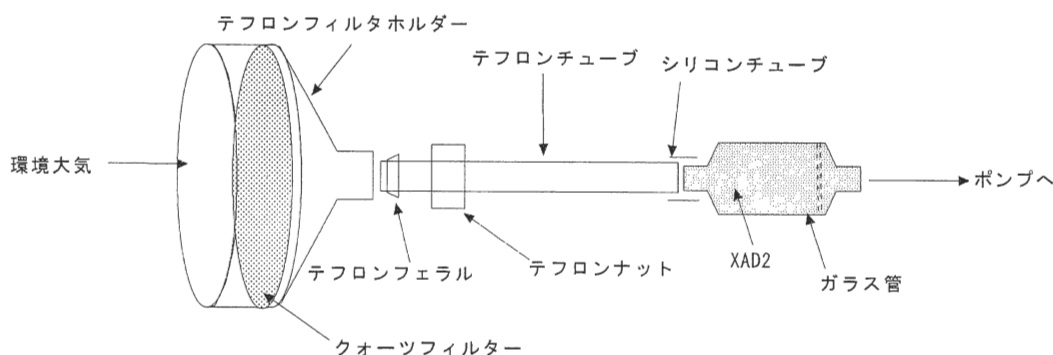


図1 PAH捕集用サンプリングヘッド(トータルサンプラ)

表1 分析対象物質

環数	物質名	略称
3	アセナフチレン	ACEY
	アセナフテン	ACEN
	フルオレン	FLU
	フェナントレン	PHE
	ジベンゾチオフェン	DBTP
4	4H-シクロペンタ[def]フェナントレン	4H-CPP
	フルオランテン	FLR
	ピレン	PYR
	2, 3-ベンゾフルオレン	23BF
	ベンゾ(a)アントラセン	BaA
5	ベンゾ(b)フルオランテン	BFs
	ベンゾ(i)フルオランテン	
	ベンゾ(k)フルオランテン	
	ベンゾ(e)ピレン	
	ベンゾ(a)ピレン	
6	ジベンゾ(ah)アントラセン	B(ah)A
	ペリレン	PER
	ベンゾ(ghi)ペリレン	BghiP

紙を直径30mmのベルトポンチで円形に切り抜き、10mlの共栓付き遠心管に入れベンゼン：エタノール(3：1)溶液4mlを加えて20分間超音波抽出した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を加え激しく振とうし、3000rpmで5分間遠心分離し、ベンゼン層を分取した。このベンゼン層に超純水2mlを加え振とうおよび遠心分離後、ベンゼン層を分取して分析用試料としこれをGC/MSに導入しPAHを分析した。

XADに捕集されたガス状成分は、XAD、テフロン管等をジクロロメタンで洗浄しながら共栓三角フラスコに移し、最終的には15~20mlのジクロロメタンで5分間超音波抽出を行った。この溶液をクォーツウールを詰めたロードでろ過した。超音波抽出以降の操作を2回繰り返した後、得られた溶媒を窒素吹き付けにより1ml程度に濃縮し分析用試料とした。

#### 2.4.2 分析項目

分析対象としたPAH等の成分は表1のとおりである。以下、各成分は略号で示す。

#### 2.4.3 GC/MS(SIM)の条件

GC/MSの条件を表2に示した。

なお、この分析条件では、BbF、BjF、BkFの分離ができなかったため3成分を合わせてBFsとして分析を行った。

表2 GC/MS分析条件

GC	横河アナリティカルシステムズ HP-5890 II
プレカラム	0.53mmID×50cmDB-1 (J&W, poly(dimethylpolysiloxane))
分析カラム	0.25mmID×30m MDN-5S (SUPELCO, poly(5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane))
カラムヘッド圧	150kPa
キャリアーガス	He
カラム温度	90℃→22.5℃/min→270℃→5℃/min→300℃→20℃/min→320℃
注入方法	オンカラム法
MS	JEOL JMS-SX/SX102A
イオン源温度	200℃
イオン化電流	300μA
イオン化エネルギー	70eV

### 3. 結果と考察

#### 3.1 トータルサンプラの同時並行稼働の結果

本調査ではガス状および粒子状のPAH濃度把握および精度確認のため、3台のトータルサンプラを並行稼働させた。得られたPM濃度、PAH濃度および各Runの変動係数を表3に示した。なお、3.3で述べるようにBaAを除く4環以下の成分は大部分がXADに捕集され、BaAおよび5環以上の成分は100%近くがフィルターで捕集されることから、表3ではXADで捕集されたBaAを除く4環以下の成分濃度と、フィルターで捕集されたBaAおよび5環以上の成分濃度について示した。

PMについては夏期、冬期ともすべてのRunで5%以下の変動係数が得られ、トータルサンプラにより再現性よくほぼ満足すべきPMの捕集が行われたと言える。PAHについてはPMよりやや変動係数が大きいもののその値は平均値で10%前後かそれ以下であった。なお、以下の結果のまとめではPMおよび各成分とも各Runについては3台の平均値を用い解析に付した。

#### 3.2 PAHおよびPM濃度

図2に調査を行ったガス状および粒子状PAHの全成分合計濃度とPM濃度の平均値の推移を示した。PAH濃度とPM濃度は冬期には類似した濃度変動を示したが、夏期は必ずしも同様ではなかった。

表3 トータルサンプラに捕集された各成分濃度および濃度の変動係数

夏期 Run No.		XAD Part (ng/m <sup>3</sup> )									
		ACEY	ACEN	FLU	PHE	DBTP	4H-CPP	FLR	PYR	23BF	
S1	平均値*1	3.80	5.31	7.57	13.52	1.75	0.83	3.23	2.09	0.09	
	標準偏差*1	0.63	1.08	0.92	1.35	0.23	0.06	0.23	0.12	0.02	
	CV(%)*1	16.48	20.35	12.21	10.01	13.33	6.78	7.23	5.78	16.18	
S2	平均値	6.31	5.09	9.91	24.09	2.81	1.65	7.09	5.07	0.19	
	標準偏差	0.19	0.21	0.57	0.63	0.26	0.26	0.40	0.48	0.02	
	CV(%)	2.93	4.16	5.70	2.61	9.09	15.57	5.67	9.46	9.81	
S3	平均値	3.00	2.85	6.90	18.35	1.93	1.12	6.31	4.42	0.22	
	標準偏差	0.41	0.37	0.81	1.77	0.18	0.13	0.68	0.56	0.03	
	CV(%)	13.55	12.99	11.76	9.63	9.42	11.77	10.74	12.77	13.96	
S4	平均値	6.66	5.58	13.79	28.66	3.44	2.18	9.10	6.82	0.79	
	標準偏差	0.41	0.44	0.69	2.63	0.37	0.32	1.09	0.97	0.08	
	CV(%)	6.12	7.82	4.98	9.18	10.84	14.47	12.00	14.24	9.65	
S1~S4の 平均値*2	濃度	4.94	4.71	9.54	21.20	2.48	1.44	6.43	4.60	0.32	
	CV(%)	9.77	11.33	8.66	7.86	10.67	12.15	8.91	10.56	12.40	
夏期 Run No.		PM	Filter Part (ng/m <sup>3</sup> )								
		(μg/m <sup>3</sup> )	BaA	BFs	BeP	BaP	PER	BghiP	BahA		
S1	平均値	62.64	0.75	0.73	0.44	0.61	0.16	0.54	0.24		
	標準偏差	3.13	0.07	0.07	0.04	0.07	0.02	0.03	0.03		
	CV(%)	5.00	9.86	9.25	8.91	12.12	10.79	5.90	11.89		
S2	平均値	45.61	1.62	1.27	0.77	0.88	0.23	0.85	0.32		
	標準偏差	1.00	0.14	0.08	0.04	0.09	0.03	0.05	0.04		
	CV(%)	2.20	8.73	6.36	5.68	10.38	13.82	5.49	10.96		
S3	平均値	47.66	0.63	0.98	0.59	0.53	0.13	0.71	0.21		
	標準偏差	0.75	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00		
	CV(%)	1.57	4.05	1.83	2.26	1.66	2.16	1.79	0.73		
S4	平均値	103.70	1.10	1.72	1.00	1.19	0.27	1.15	0.52		
	標準偏差	2.48	0.09	0.09	0.05	0.06	0.01	0.05	0.03		
	CV(%)	2.39	8.43	5.18	5.38	5.19	3.78	4.19	4.89		
S1~S4の 平均値*2	濃度	64.90	1.02	1.18	0.70	0.80	0.20	0.81	0.32		
	CV(%)	2.79	7.77	5.65	5.56	7.34	7.64	4.34	7.12		
冬期 Run No.		XAD Part (ng/m <sup>3</sup> )									
		ACEY	ACEN	FLU	PHE	DBTP	4H-CPP	FLR	PYR	23BF	
W1	平均値	42.79	9.38	41.91	42.84	3.75	4.35	21.76	10.82	0.65	
	標準偏差	0.70	1.34	3.88	0.76	0.24	0.20	2.47	0.73	0.02	
	CV(%)	1.64	14.27	9.26	1.78	6.39	4.53	11.37	6.71	2.72	
W2	平均値	18.44	3.78	17.62	31.37	1.85	2.16	9.67	5.61	0.30	
	標準偏差	1.84	0.32	2.08	2.22	0.15	0.28	0.45	0.36	0.04	
	CV(%)	9.98	8.50	11.78	7.07	8.25	12.89	4.60	6.37	12.68	
W3	平均値	13.96	2.48	9.14	15.27	0.52	1.51	6.15	4.35	0.20	
	標準偏差	1.15	0.15	0.87	1.29	0.04	0.11	0.32	0.22	0.01	
	CV(%)	8.23	6.16	9.52	8.44	8.42	6.99	5.17	5.13	5.88	
W4	平均値	12.13	4.08	11.12	23.40	1.33	1.20	10.63	5.36	0.13	
	標準偏差	0.25	0.18	0.79	1.22	0.11	0.12	0.80	0.27	0.02	
	CV(%)	2.03	4.29	7.12	5.23	8.22	10.26	7.52	4.95	13.40	
W1~W4の 平均値	濃度	21.80	4.93	19.90	28.20	1.86	2.30	12.10	6.53	0.32	
	CV(%)	5.47	8.3	9.42	5.63	7.82	8.67	7.16	5.79	8.67	
冬期 Run No.		PM	Filter Part (ng/m <sup>3</sup> )								
		(μg/m <sup>3</sup> )	BaA	BFs	BeP	BaP	PER	BghiP	BahA		
W1	平均値	135.79	2.42	11.09	3.97	3.73	0.70	3.93	0.62		
	標準偏差	3.21	0.22	0.21	0.13	0.09	0.11	0.10	0.02		
	CV(%)	2.36	9.15	1.88	3.16	2.48	15.26	2.56	3.86		
W2	平均値	69.38	0.61	4.08	1.46	1.34	0.25	1.50	0.19		
	標準偏差	0.99	0.01	0.15	0.04	0.06	0.01	0.04	0.00		
	CV(%)	1.43	1.77	3.79	2.90	4.42	5.10	2.46	1.97		
W3	平均値	39.51	0.51	2.83	0.99	1.12	0.27	1.09	0.11		
	標準偏差	0.66	0.04	0.16	0.05	0.04	0.03	0.05	0.01		
	CV(%)	1.68	8.83	5.49	5.24	3.76	11.64	4.40	5.94		
W4	平均値	49.02	0.94	5.16	2.10	1.52	0.35	1.53	0.21		
	標準偏差	0.79	0.16	0.19	0.10	0.09	0.06	0.03	0.02		
	CV(%)	1.60	17.16	3.65	4.79	6.09	16.91	1.85	8.63		
W1~W4の 平均値	濃度	73.40	1.12	5.79	2.13	1.93	0.39	2.01	0.28		
	CV(%)	1.77	9.23	3.7	4.02	4.19	12.2	2.82	5.1		

\*1 トータルサンプラ3台の平均濃度標準偏差, 変動係数

\*2 Run No. 1~4までの全体の平均

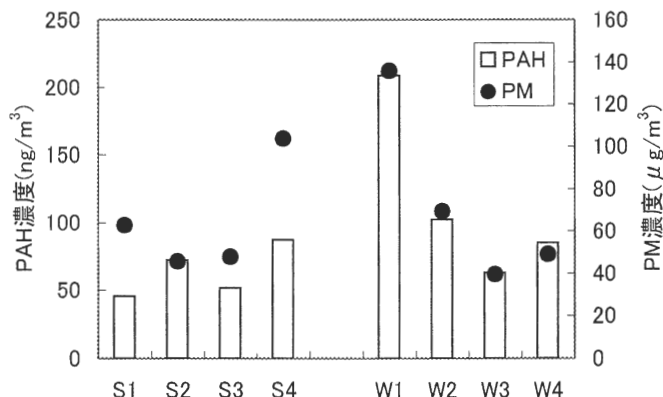


図2 期間中のPMおよびPAH濃度

\*PM濃度：平均値

\*PAH濃度：調査を行ったPAH成分合計濃度の平均値

表4 各成分の季節別トータル濃度

(単位：ng/m³)

	3, 4環PAH										
	ACEY	ACEN	FLU	PHE	DBTP	4H-CPP	FLR	PYR	23BF	BaA	
夏期	5.03	4.76	9.62	21.82	2.54	1.52	7.29	5.38	0.41	1.72	
冬期	21.89	4.95	20.00	28.57	1.87	2.37	13.07	7.68	0.49	1.23	
	5, 6環PAH										
	BFs	BeP	BaP	PER	BghiP	BahA					
夏期	1.18	0.71	0.83	0.23	0.83	0.32					
冬期	5.79	2.14	1.93	0.39	2.04	0.28					

\*夏期, 冬期における各Runのトータル濃度の平均値

表4には成分別の夏期, 冬期期間平均トータル濃度を示した。夏期, 冬期とも4環以下の成分は5環以上の成分に比べ濃度が高く, とくに冬期のACEY, FLU, PHE, FLRは10ng/m³以上の高い濃度を示した。また, 従来よりPAH濃度は冬期に高く夏期に低いという季節変動を示すことは富田<sup>10)</sup>, 菅ら<sup>11)</sup>, 児玉<sup>12)</sup>等多くの報告があるが, 今回の結果でもPAH濃度はおおむね冬期に高く夏期に低い傾向というPAH特有の季節変動を示した。これについては大気安定度等の気象条件に加え, 気温が高くなる夏期ではオキシダントや紫外線によるPAHの分解・変質<sup>13~15)</sup>やサンプリング期間中のPAHの損失などが, また, 冬期では暖房等によるPAHの発生増やPAHの分解, 変質が抑えられたことによるPAH絶対量の増加が考えられる。

### 3.3 季節別の粒子状PAH成分の割合

高橋ら<sup>16)</sup>は夏期に室内と環境大気中のPAH濃度の測定を行い, 2~3環成分は大部分がガス状

で, 4環成分はガスおよび粒子の両状態で存在し5環~7環成分は大部分が粒子状で存在していたことを報告している。

また吉岡ら<sup>6)</sup>の報告によれば, 4環成分のPAHはろ紙捕集率が高いBaA, CHRのグループと, ろ紙捕集率が低いFLR, PYRのグループに分けられること, 前グループの場合BaAは平均気温が10℃まではろ紙捕集率100%で20℃では70~80%程度, 30℃度近くになると60%弱であり, CHRは気温が10℃まではろ紙捕集率がほぼ100%であるが15℃では80%程度に低下し, 30℃度近くになると50%弱となること, 一方後者のグループではPYRは10℃まではろ紙捕集率が20%, FLRは15%程度しかなく, しかも15℃前後からは10%以下であったことを報告している。

本調査における季節とPAHの存在状態との関係をみるため, 夏期, 冬期調査における各成分の粒子状成分の割合(フィルター捕集分/トータル濃度)を求め図3に示した。その結果をみると次

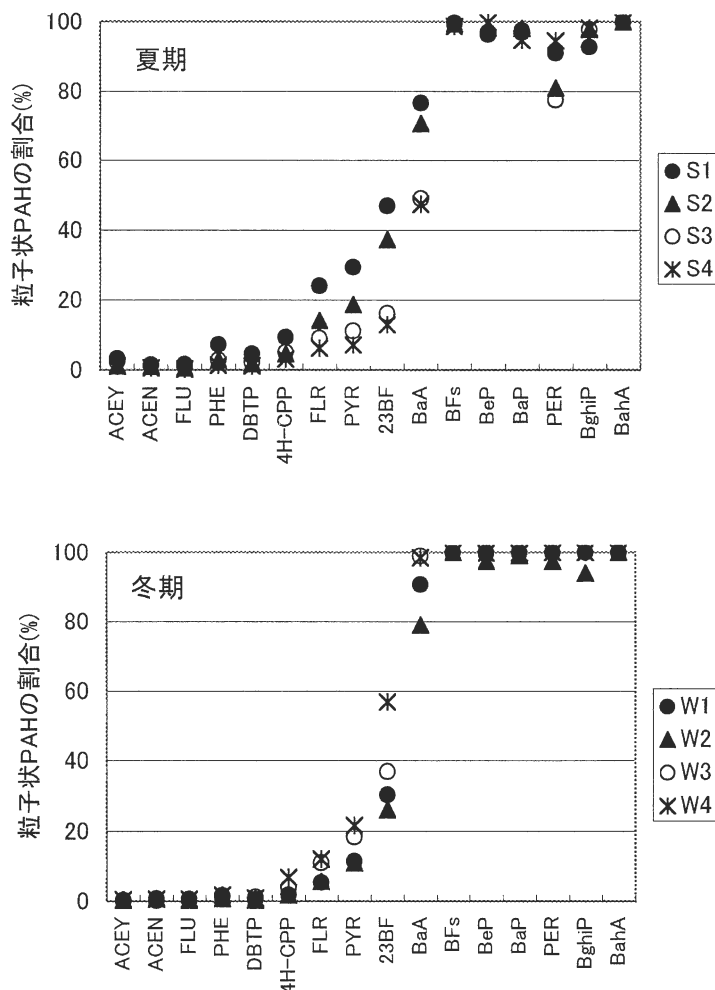


図3 トータル濃度に対する粒子状 PAH の割合

のようなことがわかった。

3環成分はほとんどろ紙では捕集されなかった。

4環成分ではBaAについては、夏期にろ紙で捕集される割合が61%であったが、冬期は平均で約90%がろ紙に捕集され、粒子状成分として存在していた。一方BaA以外の4環成分の場合、例えばFLR、PYRでは粒子状成分の割合が冬期でも9%、16%にとどまった。

この結果は分子量や構造等、これら物質の物性を反映していると考えられる。両期間中の平均気温は夏期、冬期おのおの27.5℃、10.7℃であり、今回の結果は吉岡らの報告とほぼ同様の傾向が得

られた。

また、高橋らの結果(1996年7～8月)でも粒子状で存在するFLR、PYRの割合は5.3%、16.4%、BaA、CHRは84.5%、75.5%となっており、類似した結果が得られた。

一方、5環以上の成分は夏期のPERを除き季節によらずほぼ全量ろ紙に捕集された。

### 3.4 PAH各成分の濃度プロファイル

角脇<sup>17)</sup>は粒子状PAHはガス-粒子分配による濃度変動が大きいと、濃度そのものよりも濃度プロファイルで発生源特性や汚染挙動等の解析を行った方がより実態に即していると指摘している。また、Odaら<sup>18)</sup>、Daiseyら<sup>19)</sup>は通常の条件

表 5 各成分の対 BeP 比

	BeP 比						
	本調査	東京都 <sup>6)</sup> *1	名古屋市 <sup>7)</sup> *2		Oda et.al <sup>18)</sup> *3		
			工業地区	道路近傍	Group I	Group II	Group III
ACEY	10.7						
ACEN	2.3						
FLU	9.2						
PHE	14.7	17.7	8.5	11.5	12.4	0.7	0.1
DBTP	0.8				2.9		
4H-CPP	1.2						
FLR	6.3	7.2	3.0	4.4	14.1	1.0	0.2
PYR	4.0	6.7	2.9	3.4	10.8	1.0	0.2
23BF	0.2		1.0	0.6	0.1	0.1	
BaA	0.5	1.0	0.9	1.1	1.0	0.4	0.2
BkF		0.6	1.2	1.3	0.4	0.7	0.5
BFs	2.7						
BeP	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BaP	0.9	1.0	0.7	1.2	0.2	0.5	0.3
PER	0.2		0.1	0.3	0.0	0.1	
BghiP	1.0	1.4	0.5	0.5	0.3	1.6	0.8
BahA	0.1						

\* 1 東京都の対 BeP 比は参考文献 6 を元に算出した。なお、BeP は測定されなかったため BaP=BeP と仮定した。

\* 2 名古屋市の工業地区と道路近傍での対 BeP 比は参考文献 7 を元に算出した。

\* 3 Group I は自動車排出粉じんのグループ、Group II は住宅、都市域、室内粉じんのグループ、Group III は焼結炉・その近隣の田園地域粉じんのグループである。

表 6 各成分のトータル濃度に対する HV で捕集された各成分の濃度比

	3, 4 環 PAH									
	ACEY	ACEN	FLU	PHE	DBTP	4H-CPP	FLR	PYR	23BF	BaA
夏期	0.02	0.01	0.01	0.07	0.04	0.06	0.17	0.18	0.27	0.77
冬期	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.04	0.11	0.19	0.43	0.87

	5, 6 環 PAH					
	BFs	BeP	BaP	PER	BghiP	BahA
夏期	1.15	1.12	1.07	0.90	1.15	1.18
冬期	1.07	1.01	1.03	0.98	1.05	1.04

\* HV による成分濃度/各成分のトータル濃度

下では粒子として存在し、安定な成分であるといわれる BeP を基準にした濃度プロファイルによる解析を行っている。Oda らは、自動車排出粉じんのグループ(Group I)では住宅、都市域、室内粉じんのグループ(Group II)や焼結炉・その近隣の田園地域粉じんのグループ(Group III)に比べ 5~6 環の PAH の対 BeP 比が小さかったこと、Group II は低分子量の対 BeP 比が極めて小さくなっていたこと等を報告している。また Daisey らも、4 環以下の対 BeP 比についてはトンネルや自動車排出ガス試料が都市大気試料よりも大きいことを報告している。

こうしたことから本調査における PAH の汚染

挙動の傾向を把握するため各 PAH の対 BeP 比を求め表 5 に示した。なお、夏期に比べ冬期ではより安定して PAH が捕集されることから、表にはトータルサンプルで得られた PAH の冬期における対 BeP 比を示した。また、吉岡ら<sup>6)</sup>が 1994 年度に東京都環境科学研究所屋上で行った調査のうち冬期の 3 カ月(12~2 月)の結果から算出した対 BeP 比、神谷ら<sup>7)</sup>が 1996 年度に名古屋市内の工業地区、道路近傍で行った調査のうち秋期、冬期の結果、さらに Oda らの結果を併せて示した(ただし、東京都の対 BeP 比は Daisey らの方法に則り BeP=BaP と見なして比を計算した)。

本調査の結果および他都市の調査結果を Oda

らのデータと比較すると、5環以上の成分の対BeP比は調査地点によらずほぼ同様であった。しかし、4環以下の成分については本調査と東京都、名古屋市の調査でPHEが8.5~17.7、FLRが3.0~7.2、PYRが2.9~6.7とOdaらの自動車排出粉じんのGroup Iの値に近く、また5環以上の成分の対BeP比と比べ大きくなっていった。本調査地点は交通量の多い主要道路から直線距離にして約500m離れた所に位置しているが、自動車の影響を少なからず受けていることを示唆する結果が得られた。

なお、今回は他所の比較データが非常に少なかったことから対BeP比を発生源や地域特性の解析に用いるには不十分であったが、今後更にデータ数を増やして濃度プロファイルを検討する必要がある。

### 3.5 HVにより捕集されるPAH濃度の評価

トータルサンプラにより得られたPAHのトータル濃度を基本にHV捕集法を評価するため、表6に各成分のトータル濃度に対するHVによる各成分の濃度比を示した。

3環成分は夏期、冬期ともHVにはほとんど捕集されなかった。4環成分は4H-CPP, FLR, PYR, 23BFについては季節によらずHVでは大部分が捕集しきれなかったが、BaAは冬期に85%以上がHVで捕集されることがわかった。5, 6環成分では、夏期はトータルサンプラで捕集されたPAH濃度の90%以上、冬期は98%以上がHVで捕集されていた。

吉岡<sup>20)</sup>らは、ごく清浄地である小笠原で比較的高温時のろ紙捕集率をBkFは53~64%、BaPは58~87%、BghiPで83~97%と報告している。小笠原に比較し、本調査地点は気温も相対的に低くすす等の吸着媒体が多い都市部でもあり、従来から用いられてきたHV捕集法で5環以上のPAH成分の濃度評価は十分に言い得ると考えられた。

## 4. ま と め

首都圏の市街地を形成する川崎市内でガス状、粒子状PAH成分の夏期、冬期濃度調査を行ったところ、次のことが確認された。

①夏期、冬期とも4環以下の成分は5環以上の成分に比べ濃度が高く、特に冬期のACEY, FLU,

PHE, FLRは10ng/m<sup>3</sup>以上の高い濃度を示した。

②5環以上のPAH成分は大気中で100%近くが粒子状で存在し、4環成分は、冬期でも粒子状で存在する割合はおおむね40%以下であった。ただし、BaAについては冬期に90%以上が粒子状で存在していた。

一般環境中で4環以下のPAHが5環以上のPAHに比べて濃度が高いという傾向やPAHの季節や気温による状態変化について、東京や名古屋、静岡におけるこれまでの調査で得られた結果と同様の結果が川崎でも得られた。

③各成分の対BeP比は4環以下の成分、とくにFLU, PHEで大きな値を示した。これは主要道路から直線距離にして約500m離れた所に位置している本調査地点でも自動車の影響を少なからず受けていることを示唆するものであった。

④HVとトータルサンプラを比較したところ、5環以上のPAH成分については両者の値はほぼ一致し、従来から用いられてきたHV捕集法でも5環以上の成分濃度評価に十分対応できることがわかった。

## 一 参 考 文 献

- 1) 川崎市公害研究所：浮遊粉じん調査報告書(1972-1977)(1980)
- 2) 小塚義昭, 小池順一, 柴田幸雄, 井上康明, 緒方行治：川崎市における大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素, 川崎市公害研究所年報, **18**, 25-28(1992)
- 3) 岩淵美香, 張山嘉道, 佐藤静雄：GC/MSによる大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素濃度測定, 川崎市公害研究所年報, **22**, 27-33(1996)
- 4) 岩淵美香, 松尾清孝, 林久緒：川崎市における多環芳香族炭化水素濃度調査結果-1995年度~1997年度-, 川崎市公害研究所年報, **25**, 5-14(1999)
- 5) 山崎裕康, 桑田一弘, 久下芳生：大気中における多環芳香族炭化水素の気相と粉じん間の吸着脱離におよぼす蒸気圧の影響, 大阪府公害監視センター所報調査研究編, **8**, 61-66(1984)
- 6) 吉岡秀俊, 秋山薫, 泉川碩雄：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動(第4報)-ガス・粒子分配及び元素状炭素との関係について-, 東京都環境科学研究所年報, 9-16(1996)
- 7) 神谷明男, 清水正信, 鈴木裕：環境大気中多環芳香族炭化水素調査, 名古屋市環境科学研究所報, **26**, 9-19(1996)
- 8) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会：神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書, 7-9(1997)
- 9) 松下秀鶴, 塩崎卓哉, 加藤幸彦, 後藤純雄：高速液体クロマトグラフィーによる大気浮遊粉じん中のベンゾ[a]ピレン簡易分析法, 分析化学, **30**, 362-368(1981)



- 10) 富田絹子：大阪市の大気中多環炭化水素量，大気汚染研究，**10**(6)，20-24(1976)
- 11) 菅邦子，青木一幸，泉川碩雄，石黒辰吉：高速液体クロマトグラフィーを用いた多環芳香族炭化水素の迅速分析法とその測定例，東京都公害研究所年報，106-110(1981)
- 12) 児玉泰：環境大気中のベンゾ [a] ピレン濃度—北九州市における推移—，大気汚染学会誌，**26**(3)，105-119(1991)
- 13) F.Valerio, M.Pala, C.Brescianini, A.Lazzarotto, D.Balducci: Effect of Sun Light and Temperature on Concentration of Pyrene and Benzo(a)pyrene adsorbed on airborne Particulate, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 31-32, 113-118(1991)
- 14) J.Peters, B.Seifert: Losses of Benzo(a)pyrene under the Conditions of High-Volume Sampling, *Atmospheric Environment*, 14, 117-119(1980)
- 15) J.N.Pitts, Jr., Hanns-R.Paur, B.Zielinska, J.Arey, A.M.Winer, T.Ramdahl, V.Mejia: Factors Influencing the Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Filters and Ambient POM with Ozone, *Chemosphere*, 15(6), 675-685(1986)
- 16) 高橋ゆかり，雨谷敬史，松下秀鶴：蒸気状及び粒子状多環芳香族炭化水素による室内及び大気環境の汚染状況—静岡市及び清水市における調査結果—，環境化学，**8**(1)，71-87(1998)
- 17) 角脇怜：都市大気中における粒子状 PAHs の濃度プロフィールと季節変動，第36回大気環境学会講演要旨集，240(1995)
- 18) J.Oda, I.Maeda, T.Mori, A.Yasuhara, Y.Saito: 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)
- 19) J.M.Daisey, J.L.Cheney, P.J.Lioy: Profiles of Organic Particulate Emissions from Air Pollution Sources: Status and Needs for Receptor Source Apportionment Modeling, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **36**(1), 17-33(1986)
- 20) 吉岡秀俊，秋山薫，泉川碩雄，早福正孝，伊藤政志，渡邊武春，鎌滝裕輝：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動(第3報)—小笠原諸島父島における3種 PAHs—，東京都環境科学研究所年報，3-11(1994)