

# 石巻地区における大気中多環芳香族炭化水素類調査\*

佐久間 隆\*\*・小泉 俊一\*\*・菱沼早樹子\*\*・北村 洋子\*\*

キーワード ①多環芳香族炭化水素類 ②石巻地区 ③バイオマス発電施設 ④ガス状 PAHs  
⑤粒子状 PAHs

## 要 旨

石巻地区において大気中多環芳香族炭化水素類の汚染実態調査を行った。環境調査の結果、総 PAHs 濃度は沿道で高い傾向がみられた。また、粒子状 PAHs に比べガス状 PAHs の割合が高く、2 環のナフタレンが夏期に高濃度で検出された。固定発生源の排ガス中 PAHs 濃度測定においてもガス状 PAHs 濃度が粒子状 PAHs に比べ高かった。CMB 法による発生源解析を行った結果、環境粉じん、粒子状 PAHs でディーゼル排気ガスの影響がみられた。環境調査で高濃度に検出されたナフタレンはディーゼル排気ガスの影響が大きいと推察された。

## 1. はじめに

化石燃料などの有機物質の不完全燃焼過程から生成される多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; 以下 PAHs) は大気中で粒子状物質に多く存在し、ベンゾ[a]ピレンなど4環以上の高分子のものは発がん性や変異原性を有することが知られている。重要な発生源として石油製品製造過程、石炭燃焼施設、自動車排気ガス等があり、宮城県においてもこれまで主に道路沿道環境などに拡散している移動発生源由来の粒子状物質に着目し、その汚染実態を把握してきた<sup>1)</sup>。しかし、近年大気中に存在する PAHs にはガス状で存在する PAHs の割合が大きい<sup>2)</sup>こと、微小粒子中 PAHs の約40%が植物などバイオマス炭素の燃焼に由来する<sup>3)</sup>ことなどが明らかになってきた。

そこで、ガス状のものを含めた大気中 PAHs の全体像を把握しその発生源寄与を明らかにする目的で、宮城県内でも多種類の工場等が立地している石巻地区を対象として、環境大気中 PAHs 濃度分布を把握するとともに、バイオマスエネルギーを有効利用するため稼働開始した大手工場の固定発生源からの排出状況等の調査を実施したので報告する。

## 2. 方 法

### 2.1 調査地点の概要

石巻地区は宮城県仙台市から北東方向約50 km に位置し、市中心部の西部にある石巻工業港が貿易港として機能しており、工業港近隣に多くの工場等が立地している。調査地点の概要を表1および図1に示した。環境大気調査地点は3地点選定し、固定発生源の調査地点として大手製紙工場の

\*Study on Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ishinomaki

\*\* Takashi SAKUMA, Syun-ichi KOIZUMI, Sakiko HISHINUMA, Yoko KITAMURA (宮城県保健環境センター) Miyagi Prefectural Institute of Public Health and Environment

木屑、廃材などを燃料とするバイオマス発電施設を選定した。環境大気調査地点の詳細はバイオマス発電施設計画時のミニアセス結果から、陸地側で比較的濃度が高いと予測された付近に位置する①K高校を固定発生源近傍地点、また移動発生源の影響が強い地点として②臨港道路釜北線沿道、さらに固定発生源から離れている③S高校を比較対照地点とした。

## 2.2 調査期間

環境大気調査は平成19年8月および平成20年2月に1週間サンプリングを計4回実施した。また、固定発生源における排気ガス中の濃度測定等は平成21年度に実施した。

## 2.3 試料採取方法および分析方法

### (1) 環境大気試料

環境試料の採取、分析は、環境省編「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」および「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」を参考にした<sup>4,5)</sup>。採取装置は、ハイボリュームエアーサンプラ(紀本電子(株)製)を用いた。捕集材として石英繊維ろ紙(QFF)の後方にポリウレタンフォーム(PUF)を2個、さらにバックアップ吸着材と

して活性炭素繊維フェルト(ACF)1枚を装着し、流速100L/分で1週間吸引捕集した。抽出操作は、処理時間の短縮、使用溶媒の削減、安全性等に優れ、PAHsの抽出効率のよい<sup>6)</sup>高速溶媒抽出装置(ダイオネクス社製 ASE-200)を用いた。以下にASEの抽出条件を示す。

Pressure : 2000 psi, Temperature : 150°C (70°C), Solvent : Toluene (Acetone), Preheat : 1 min, Heat : 7 min (5 min), Static : 20 min, Flush (%) : 60% (80%), Purge : 300 sec, Cycle : 2 times.

QFF, ACFはトルエン, PUFはアセトンで抽出し、最後にトルエンで濃縮したものを粗抽出液とした。粗抽出液1mlを水洗, n-ヘキサンにて液液抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮したものをシリカゲルカラムクロマトグラフィによるクリーンアップに供した。シリカゲルはあらかじめアセトンで超音波洗浄し、130°Cで6時間乾燥し活性化した後、約6gを取りn-ヘキサンでガラスクロマト管(内径10mm)に湿式充填し、使用直前にn-ヘキサン100mlで洗浄後試験に用いた。毎秒1滴程度の速さで、初めにn-ヘキサン、次いで40%ジクロロメタン含有n-ヘキサンで溶出させ、後者の画分を濃縮後トルエンに転溶し、GC/MS(島津製作所QP-2010)によりPAHsの分析を行った。分析対象としたPAHsを表2に示した。また環境試料のうちQFFで採取した試料の一部をマイクロ波試料前処理装置(マイルストーンゼネラル社製)により酸分解し、ICP/MS(日立製作所(株)製)を用い金属成分について分析を行った。

### (2) 固定発生源試料

固定発生源の排出ガスの試料採取、前処理方法はJIS K 0311「排気ガス中のダイオキシン類の測定方法」を参考とした。採取装置は、JIS III形装置を用いてサンプリングを行った。排気ガス試料は吸引ポンプで引き冷却プローブで冷却後、水、エチレングリコールで液体捕集した後、PUF2個の間にシリカ繊維製のフィルターを挟み、さらに後段にACFを重ねた捕集材に捕集した。前処理操作としてプローブなどの洗液、吸収液はろ過し、ろ液残渣はトルエンでソックスレー抽出、ろ液はジクロロメタンで液液抽出した。またPUF、

表1 環境調査地点の概要

地点名	区分	備考
① K高校	固定発生源近傍	屋上
② 沿道	移動発生源	主要幹線
③ S高校	比較対象地点	屋上

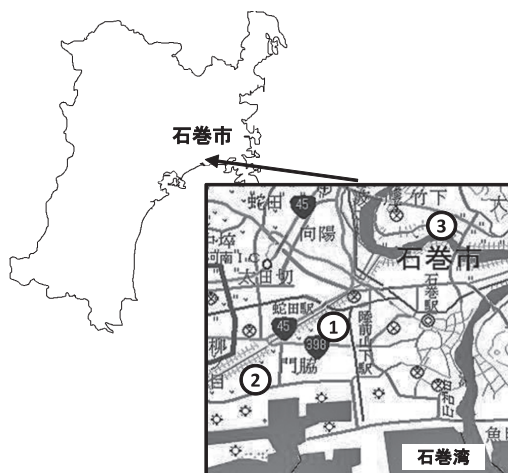


図1 調査地点

表2 分析対象 PAHs

PAHs	略称	分子量	環数	PAHs	略称	分子量	環数
Naphthalene	Nap	128	2	Chrysene	Chr	228	4
Acenaphthylene	Ace	152	3	Benzo[b]fluoranthene	B[b]F	252	5
Acenaphthene	Act	154	3	Benzo[k]fluoranthene	B[k]F	252	5
Fluorene	Flu	166	3	Benzo[e]pyrene	B[e]P	252	5
Phenanthrene	Phe	178	3	Benzo[a]pyrene	B[a]P	252	5
Anthracene	Ant	178	3	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Ind	278	6
Fluoranthene	Flt	202	4	Dibenzo[a,h]anthracene	D[ah]A	278	5
Pyrene	Pyr	202	4	Benzo[g,h,i]perylene	B[ghi]P	276	6
Benzo[a]anthracene	B[a]A	228	4				

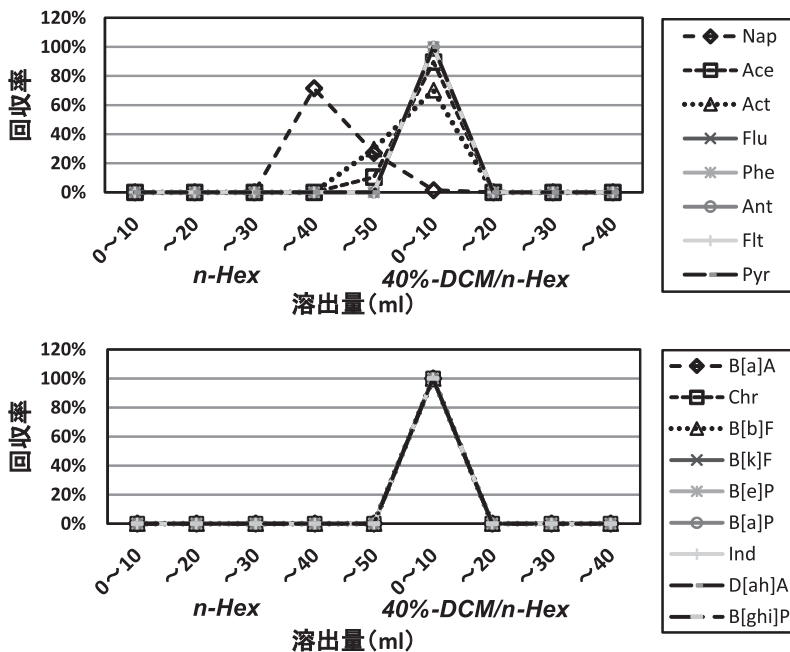


図2 シリカゲルカラムの添加回収試験

フィルター、ACFはASEで抽出した。それぞれの抽出液は最終的にトルエンに濃縮後、環境試料と同様にクリーンアップを行った後、GCMSでPAHsの分析を行った。また固定発生源の集塵施設であるバグフィルターからばいじんを採取し、蛍光X線分析装置(XRF)を用いて金属成分について分析を行った。

### (3) ケミカルマスバランス法(CMB法)の適用

粒子状物質の発生源解析を行うためCMB法を用いた。金属成分の実測値、揮発性がある程度小さいPAHsの実測値などから1次的な情報を得るため早狩が作成したアドインソフト<sup>7)</sup>を使用し

発生源解析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 シリカゲルカラムの添加回収試験

クリーンアップに用いるシリカゲルカラムの添加回収試験の結果を図2に示した。n-ヘキサンで洗浄したシリカゲルカラムにPAHs混合標準1mlを添加し、はじめにn-ヘキサン50mlで溶出させ10mlずつ分取した。さらに40%ジクロロメタン含有n-ヘキサン40mlで溶出させ上記と同様に10mlずつ分取し、各画分をGC/MSにより分析を行った。n-ヘキサン30ml~40mlの画分

で2環のナフタレンが溶出し始め、40 ml~50 mlの画分ではナフタレンがほとんど溶出し3環のアセナフチレン、アセナフテンが溶出し始めた。さらに40%ジクロロメタン含有n-ヘキサンを流した0~10 mlの画分ですべてのPAHsが溶出した。これらの結果から、2種類の溶出溶媒量は多少余裕を持たせ25 mlに設定しクリーンアップを行った。

### 3.2 環境調査結果

平成19年8月(夏期)と平成20年2月(冬期)の粉じん濃度および捕集材別 PAHs 濃度を表3に示した。粉じん濃度は季節的に夏期が高い結果であった。粉じん濃度と捕集材別 PAHs 濃度との関係では、QFF 中 PAHs 濃度が比例関係にありよい相関を示していた(図3)。各地点におけるQFF, PUF, ACF 中 PAHs 濃度を足した総 PAHs 濃度を図4に示した。調査時期でみると8月1回目の測定濃度が他の調査時期に比べ高い結果であった。地点別では2月1回目を除き沿道でもっとも濃度が高く、次いで固定発生源近傍(K高校)、比較対照地点(S高校)の順であった。冬期に沿道の濃度が低かった要因として、サンプリング装置設置場所側から道路側に吹く風向が多

かったため、移動発生源からの影響が少なかったためと考えられた。

各捕集材別に対象物質のベンゼン環等の環数ごとに積み上げた PAHs 濃度を図5に示した。QFFでは各地点で2環から6環が捕集され、夏期と冬期を比較すると冬期で濃度が少し高い傾向がみられた。沿道ではフルオランテン、ピレン、フェナントレン、K高校ではアセナフテン、フルオランテンの濃度が高かった。PUFでは3環の濃度がもっとも高く、次いで4環、2環の順であった。各地点でフェナントレンの濃度が高かった。QFFとPUFにおける濃度および環数パターンでは季節的に際だった違いはみられなかったが、ACFではQFF, PUFを破過した2環および3環のPAHs、とくに2環のナフタレンが高濃度に検出された。この傾向はサンプリング時の平均気温(夏期25.8℃および冬期5.2℃)が高い夏期に顕著であった。図4における総 PAHs の濃度差は ACF に捕集された2環、3環 PAHs の濃度差によるものであった。

各地点別に QFF に捕集された粒子状 PAHs と PUF と ACF に捕集されたガス状 PAHs の割合を図6に示した。各地点ともに粒子状 PAHs と比較しガス状 PAHs の割合は高く、夏期で90%

表3 大気中粉じん濃度と PAHs 濃度

	8月	2月
粉じん濃度	n = 6	n = 6
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	78.5(13.2~226)	48.5(25.0~109)
PAHs 濃度	n = 6	n = 6
QFF( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	3.5(0.54~10.7)	5.7(2.5~12.5)
PUF( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	12.1(5.1~23.7)	11.6(7.4~20.8)
ACF( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	121(22.0~296)	14.4(0.72~35.7)

数値は平均値、( )内は濃度範囲を示した。

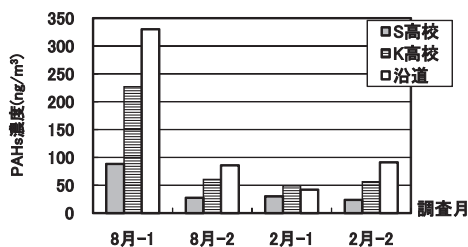


図4 各地点の総 PAHs 濃度

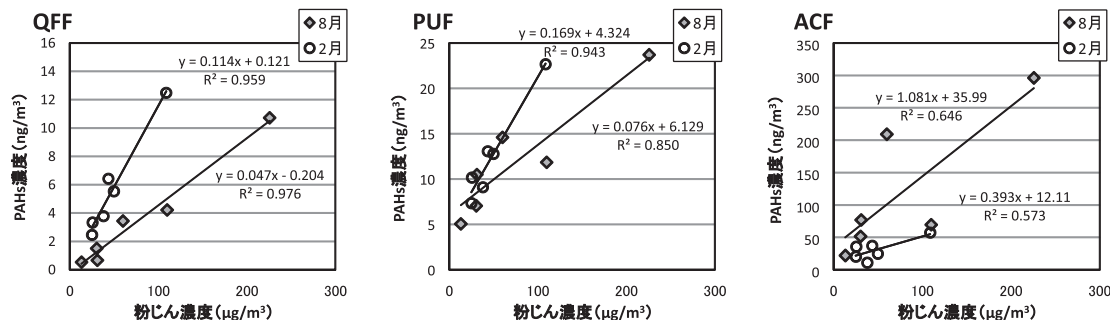


図3 粉じん濃度と捕集材別 PAHs 濃度

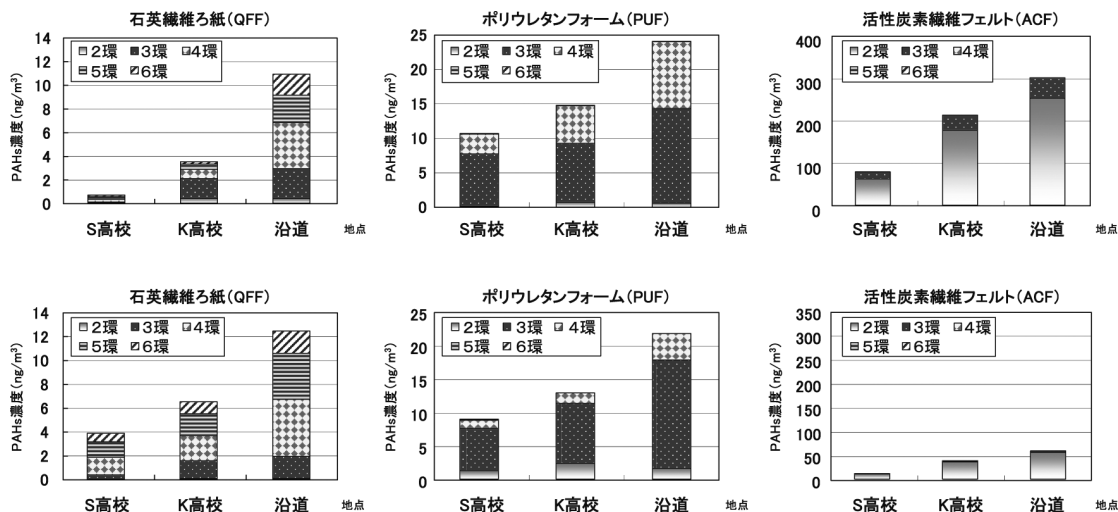


図5 捕集材別のPAHs濃度測定結果(上段8月1日, 下段2月2日)

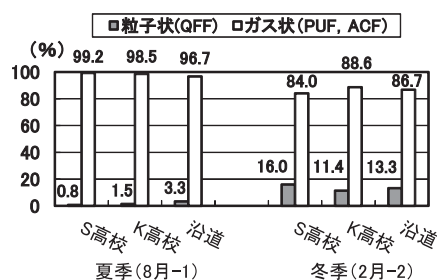


図6 粒子状PAHsとガス状PAHsの割合(8月-1)

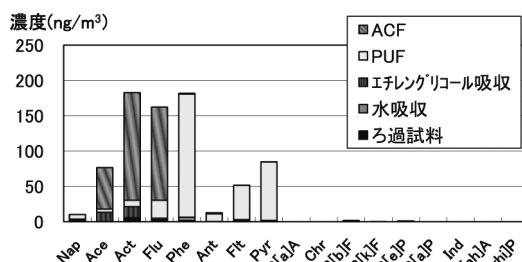


図7 排出ガス中PAHs濃度(バイオマス発電施設)

以上、冬期で全体の80%以上であった。これは、大阪市内の調査結果<sup>2)</sup>と同様に高い割合であった。

### 3.3 固定発生源調査結果

大手工場バイオマス発電施設の排ガス中PAHs濃度測定結果を図7に示した。PUFとACFで捕集された3環、4環のPAHsの濃度が高かった。PUFではフェナントレン、フルオランテン、ピレン、ACFではアセナフチレン、アセナフテン、フルオランテンが高濃度であった。吸収液で捕集される粒子状PAHsの濃度は低い結果であった。この結果は、排ガス処理施設のバグフィルターによるばいじん除去効果によるものと考えられた。

### 3.4 環境粉じんの発生源

QFFで捕集された粉じんの金属成分分析結果と固定発生源から集めたばいじんの金属成分分析結果からCMB法による環境粉じんの発生源寄与

率を推定した。各地点の解析結果を図8に示した。いずれの地点においても海塩および土壌の寄与が大きく、K高校では自動車の寄与もみられた。沿道では海塩および土壌に加えガソリン車、大型ディーゼル車からの寄与が大きい結果となった。

### 3.5 粒子状PAHsの発生源

環境粉じんでは自動車の寄与率が高かったことから、環境粉じんに含まれる粒子状PAHsも道路からの影響が大きいのではと考え、発生源としてディーゼル排気、ガソリン排気、タイヤ、アスファルト中の各PAHs含有量の文献値<sup>8)</sup>、バイオマス発電施設の分析値、環境粉じん中のPAHs分析結果を用いて発生源寄与率を推定した。PAHsはある程度揮発性の低い4環以上のPAHsの分析値を用いた。夏期と冬期の解析結果を図9、10に示した。夏期はタイヤ、バイオマス発電施設、ディーゼル排気の寄与が大きい、冬期は

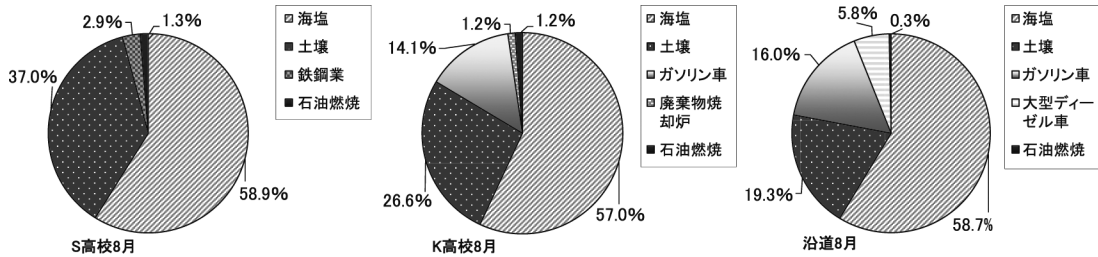


図8 環境粉じんの発生源寄与(金属成分)

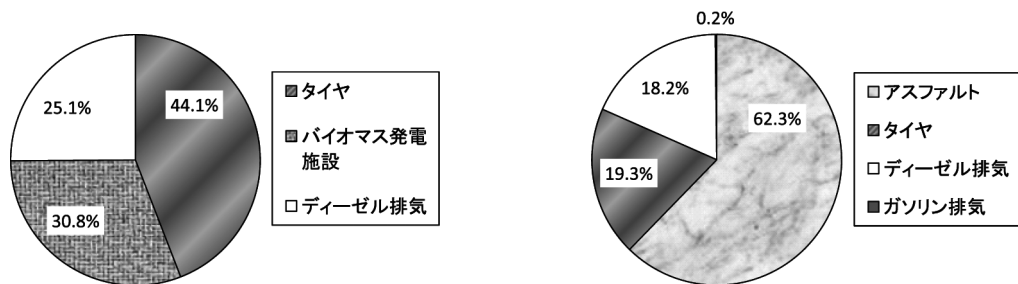


図9 発生源寄与率(8月 PAHs)

図10 発生源寄与率(2月 PAHs)

バイオマス発電施設の影響がなくなりアスファルトの寄与が大きい結果となった。このことは夏期にバイオマス発電施設から調査地点への風向が多く、冬期は逆にバイオマス発電施設からの風向が少なかった影響と考えられた。

### 3.6 ガス状 PAHs の発生源

環境試料で高濃度に検出された2環ナフタレンは今回測定したバイオマス発電施設排ガス中には少量しか存在していないことから、主な発生源である可能性は低く他の発生源の存在が疑われた。PAHsの曝露源として自動車交通があり、ディーゼル燃料自動車の排気ガスにはナフタレンとアセナフテンが多い<sup>9)</sup>との報告もある。また粒子状PAHsの発生源解析結果においても沿道ではディーゼル排気の寄与が大きいことなどから、ナフタレンの発生源はディーゼル排気ガスであると推察された。

## 4. ま と め

① 環境調査を行った結果、粉じん濃度については冬期に比べ夏期に高い濃度であった。総PAHs濃度については沿道で最も高く、次いで発生源近傍、比較対象地点の順であった。各捕集材に吸着されるPAHsには特徴がみられ、

とくにACFにおいて2環のナフタレンが高濃度に検出された。また、総PAHsに対するガス状PAHsの割合は高く90%前後であった。

- ② バイオマス発電施設の排ガス中PAHs濃度測定を行った結果、環境調査結果と同様にガス状PAHsの濃度が粒子状PAHsに比べ高かった。
- ③ 金属成分分析結果からCMB法による環境粉じんの発生源解析を行った結果、各地点で海塩、土壌の寄与が大きく沿岸部に近い調査地点の特徴がみられた。
- ④ 粒子状PAHsの発生源解析の結果、ディーゼル排気の影響がみられた。また、バイオマス発電施設の影響が夏期にみられた。
- ⑤ 環境試料から高濃度に検出されたナフタレンの起源が自動車交通のディーゼル排気ガスであると推察された。

今後はバイオマスエネルギーを利用する他の固定発生源における調査等を行うことによりPAHsの起源情報を収集し、石巻地区におけるPAHs汚染実態を明らかにしていきたい。

## — 参考文献 —

- 1) 木戸一博：宮城県における大気環境中の多環芳香族炭化

- 水素類の調査結果. 宮城県保健環境センター年報, 21, pp90-94, 2003
- 2) 岸田真男: 大気中における粒子状多環式芳香族炭化水素に関する研究(Part 1)—大阪における調査—. 第15回環境化学討論会講演要旨集, pp544-545, 2006
  - 3) 東京薬科大学, 海洋研究開発機構, 国立環境研究所: 都市大気中の燃焼由来汚染化学物質の発生源バイオマス炭素の燃焼が2~4割を占める. 2006.6.6記者発表, <http://www.nies.go.jp/whatsnew/2006/20060606/20060606.html>
  - 4) 環境省: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月改訂), 2011
  - 5) 環境省: ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成20年3月改訂), 2008
  - 6) 天野冴子: 粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)の抽出法の検討と高速溶媒抽出装置(ASE)の適用の可能性(II), 東京都環境化学研究所年報, 2005
  - 7) 早狩進: Excel アドイン工房, <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/>
  - 8) 尾崎則篤: 大気及び水環境中のPAHsの発生と拡散, 環境工学研究論文集, 21, 2005
  - 9) 多環芳香族炭化水素類(PAH), 環境保健クライテリア, 202, 1998