

臨海地区における大気中微小粒子調査 - 多環芳香族炭化水素結果を中心として -

Survey of Fine Particles in the Ambient Air in Coastal Area

岩 渕 美 香	Mika	IWABUCHI
原 美 由 紀	Miyuki	HARA
高 橋 篤	Atsushi	TAKAHASHI
松 尾 清 孝*	Kiyotaka	MATSUO

キーワード：微小粒子，PM2.5 簡易サンブラ，多環芳香族炭化水素

Key words : fine particles, simple sampler for collecting PM2.5 particles, polynuclear aromatic hydrocarbons

1 はじめに

川崎市ではこれまで浮遊粒子状物質（SPM）の削減手法の検討等に資するため，SPM の中でもより微細な粒子にも着目し浮遊粒子状物質調査と並行して粒径別粒子状物質調査を行い，その結果を報告してきた^{1),2)}。

近年，粒子状物質の中でもディーゼル排出粒子や二次生成粒子を主要成分とするこれらの微小粒子の人体への健康影響が懸念されている。1997年には米国で粒子状物質の環境基準が改正になり，新たな指標として粒径が2.5 μm 以下の微小粒子（PM2.5）に関する基準が追加された。また，我が国でもここ数年PM2.5に関する講演や調査報告³⁾がなされ，さらに2000年9月に「大気中微小粒子状物質（PM2.5）質量濃度測定方法暫定マニュアル」が出されるなど粒子状物質に対する状況は新たな展開を示している。

このような状況の中，昨年度神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会では微小粒子汚染機構を解明するため，横浜，横須賀，川崎の一般環境，道路沿道各2地点ずつ及び平塚の一般環境の計7地点で微小粒子実態調査を実施した。

今回この調査において川崎が担当した中で，特に内分泌攪乱作用が疑われており，また国際がん研究機関（IARC）により人に対しておそらく発ガン性があると評価されているB(a)Pを含む多環芳香族炭化水素（PAH）の調査結果を中心に報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点と調査期間

調査地点は一般環境と道路沿道の計2地点である。調査地点の概要は次のとおりである。

・一般環境地点：公害研究所屋上

住宅が密集しており，緑の少ない地域である。調査地点より南東約500m先を東京大師横浜線，高速横浜羽田空港線が走り，その先は臨海工業地帯である。

・道路沿道地点：池上（川崎区池上新田公園前）

県道東京大師横浜線の上を首都高速〔横浜羽田空港線〕が高架で通っており，その道路端に設置されている。

調査地点周辺は臨海工業地帯である。

調査期間は次のとおりである。

夏期調査：2000年7月24日～8月14日

期間1 7月24～26日

期間2 7月26～28日

期間3 7月29～31日

期間4 7月31～8月2日

期間5 8月2～4日

期間6 8月4～7日

期間7 8月7～9日

期間8 8月9～11日

期間9 8月11～14日

冬期調査：2000年11月27日～12月18日

期間1 11月27～29日

期間2 11月29～12月1日

期間3 12月1～4日

期間4 12月4～6日

期間5 12月6～8日

期間6 12月8～11日

期間7 12月11～13日

期間8 12月13～15日

期間9 12月15～18日

サンプリングは48時間（週末は72時間）単位で行なった。

2.2 サンプリング方法

今回用いたPM2.5用簡易サンブラーはノルウェー大気研究所（NILU）が開発した多段型フィルターホルダの改良サンブラで，毎分20l/m³で吸引した大気中の粒子状物質をインパクターノズルで粒径10 μm 以上，2.5～10 μm （粗大粒子），2.5 μm 以下（微小粒子）の粒子の3段に分級した。簡易サンブラはハイポリウム・エアサンブラ（HV）のシェルター内に設置して使用した。使用したろ紙は47mmの石英繊維ろ紙（Pallflex 2500QAT-UP）である。また3段のうち上2段のろ紙は中央に18mmの開口部を持つ。

*川崎市公害監視センター

2.3 調査項目

調査項目は、粒子状物質濃度、水溶性成分(CI⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺)、炭素成分(元素炭素(EC)と有機炭素(OC))及び多環芳香族炭化水素類(PAH)である。

2.3 PAH 分析方法

カットした粒子状物質捕集ろ紙を共栓付き遠心管に入れ、エタノール1mlを加えてろ紙を湿らせた後、ベンゼン4mlを加えた。20分間超音波抽出した後、5%水酸化ナトリウム水溶液3mlを加えて激しく振とうし、3000rpmで5分間遠心分離し、ベンゼン層3mlを分取した。ベンゼン層をN₂気流下で乾固しアセトニトリル0.7mlに再溶解し、これをHPLC用試料とした。

HPLCの分析条件

- HPLC : Waters 600
- 分離カラム : SUPELCOSIL LC-PAH 25cm x 4.6mmID
- 移動相 : アセトニトリル : 水(90:10, V/V) 1ml/min
- カラム温度 : 40
- 励起波長(EX) : 384nm
- 蛍光波長(EM) : 406nm

3 結果と考察

3.1 粒子状物質濃度

粗大粒子、微小粒子を合計した粒子状物質濃度の平均は、一般環境地点の夏期で34.6 μg/m³、冬期で41.2 μg/m³

であり、道路沿道地点の夏期で67.6 μg/m³、冬期で69.8 μg/m³と冬期に濃度が高くなっていた。これを粒径別に示したものが表1である。

夏期は一般環境地点、道路沿道地点とも粗大粒子に比べ微小粒子の濃度変動が大きかった。微小粒子/粗大粒子比は一般環境が平均で1.3、道路沿道が1.9と微小粒子がやや高めであった。また、濃度は粒径によって異なる変動を示した。

冬期の粗大粒子は一般環境地点、道路沿道地点とも濃度変動がほとんどみられなかったが、微小粒子は濃度の変動幅が大きかった。微小粒子/粗大粒子比は一般環境が平均で3.4、道路沿道が4.1と微小粒子が粗大粒子に比べ高い傾向を示した。

次に粒子状物質の季節別粒径の内訳を図1に示した。粒子状物質濃度は地点によらず夏期に比べ冬期に高くなっていたが、図1から冬期における粒子状物質濃度の増加は微小粒子濃度の増加によるものであり、特に一般環境地点では夏期では微小粒子の割合が40%程度であったのに対し、冬期には65%以上となっていた。

表1 季節別粒子状物質濃度(μg/m³)

	一般環境	Ave.	Range
夏期	PM10<	14.0	10.0-18.7
	PM2.5-10	15.2	9.7-22.6
	PM2.5>	19.4	9.9-30.5
	(PM2.5-10)+(PM2.5)	34.6	
冬期	PM10<	7.8	5.8-11.3
	PM2.5-10	9.3	4.9-15.6
	PM2.5>	31.9	14.7-52.6
	(PM2.5-10)+(PM2.5)	41.2	
道路沿道			
夏期	PM10<	19.9	14.3-30.0
	PM2.5-10	23.4	14.7-34.8
	PM2.5>	44.2	23.9-65.3
	(PM2.5-10)+(PM2.5)	67.6	
冬期	PM10<	13.7	6.3-16.9
	PM2.5-10	13.5	8.9-20.4
	PM2.5>	56.3	31.6-85.7
	(PM2.5-10)+(PM2.5)	69.8	

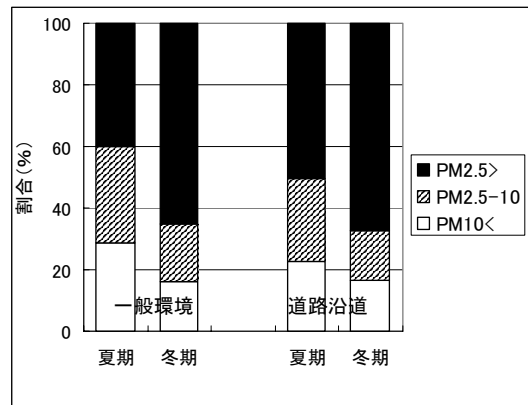


図1 季節別粒径の内訳

3.2 水溶性成分濃度

表2に微小粒子中の水溶性成分濃度を示した。

CI⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺濃度は地点によらず夏期に低く冬期に高くなっていたが、SO₄²⁻, Na⁺濃度は逆に夏期に高く冬期に低くなっていた。

次に、微小粒子中の水溶性成分の組成を図2に示した。微小粒子中の水溶性成分は、一般環境地点、道路沿道とも夏期はNH₄⁺とSO₄²⁻が主成分であり、冬期はこれに加えNO₃⁻とCI⁻が主成分となっていた。

図3には一般環境、道路沿道における3種の陰イオンの合計とNH₄⁺との当量濃度の関係を示した。夏期の一般環境地点、冬期の一般環境、道路沿道地点でイオンバランスはほぼ1:1であり、3種の陰イオンのほとんどがアンモニウム塩の形で存在しているものと考えられた。

表2 水溶性成分濃度(μg/m³)

一般環境	夏期	Ave.	Range
	Cl ⁻	0.11	0.05-0.22
	NO ₃ ⁻	0.48	0.15-1.47
	SO ₄ ²⁻	3.61	1.36-5.95
	Na ⁺	0.23	0.11-0.41
	NH ₄ ⁺	1.21	0.34-2.30
	K ⁺	0.14	0.04-0.25
	Mg ²⁺	0.02	0.01-0.03
	Ca ²⁺	0.05	0.01-0.09
	冬期		
	Cl ⁻	1.32	0.19-3.28
	NO ₃ ⁻	3.81	0.42-8.88
	SO ₄ ²⁻	2.59	1.12-3.94
	Na ⁺	0.13	0.05-0.19
	NH ₄ ⁺	2.17	0.92-4.21
	K ⁺	0.21	0.07-0.41
	Mg ²⁺	0.04	0.03-0.06
	Ca ²⁺	0.27	0.11-0.46
道路沿道	夏期	Ave.	Range
	Cl ⁻	0.38	0.04-1.24
	NO ₃ ⁻	0.72	0.36-2.02
	SO ₄ ²⁻	4.07	1.99-5.43
	Na ⁺	0.48	0.16-1.25
	NH ₄ ⁺	1.28	0.52-2.39
	K ⁺	0.34	0.16-0.67
	Mg ²⁺	0.04	0.02-0.07
	Ca ²⁺	0.21	0.07-0.49
	冬期		
	Cl ⁻	1.71	0.36-3.46
	NO ₃ ⁻	4.37	0.95-9.68
	SO ₄ ²⁻	3.02	1.53-4.91
	Na ⁺	0.17	0.08-0.38
	NH ₄ ⁺	2.51	1.10-5.28
	K ⁺	0.24	0.02-0.59
	Mg ²⁺	0.04	0.02-0.06
	Ca ²⁺	0.31	0.14-0.43

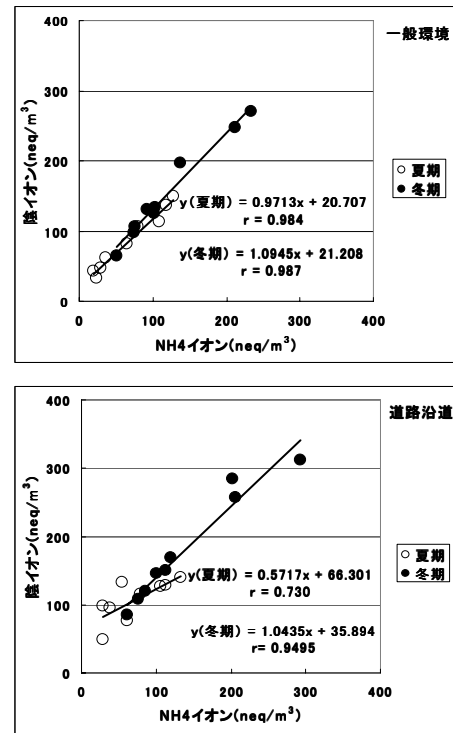


図3 3種の陰イオンとNH₄⁺の関係

3.3 多環芳香族炭化水素濃度

3.3.1 PAH 成分濃度

表3に微小粒子中のPAH3成分の濃度を示した。一般環境地点の夏期成分濃度はB(k)Fが0.05~0.39ng/m³、B(a)Pが0.06~0.36ng/m³、B(ghi)Pが0.13~0.56ng/m³であり、冬期成分濃度はB(k)Fが0.13~1.63ng/m³、B(a)Pが0.19~2.55ng/m³、B(ghi)Pが0.36~3.52ng/m³であった。

一方、道路沿道地点の夏期成分濃度はB(k)Fが0.17~0.84ng/m³、B(a)Pが0.19~1.26ng/m³、B(ghi)Pが0.50~2.19ng/m³であり、冬期成分濃度はB(k)Fが0.24~1.25ng/m³、B(a)Pが0.40~2.77ng/m³、B(ghi)Pが0.51~3.45ng/m³であった。

表3 PAH3成分の濃度(ng/m³)

一般環境	夏期	Ave.	Range
	BkF	0.17	0.05-0.39
	BaP	0.17	0.06-0.36
	BghiP	0.31	0.13-0.56
	冬期		
	BkF	0.83	0.13-1.63
	BaP	1.12	0.19-2.55
	BghiP	1.70	0.36-3.52
道路沿道	夏期		
	BkF	0.37	0.17-0.84
	BaP	0.51	0.19-1.26
	BghiP	1.00	0.50-2.19
	冬期		
	BkF	0.68	0.24-1.25
	BaP	1.19	0.40-2.77
	BghiP	1.61	0.51-3.45

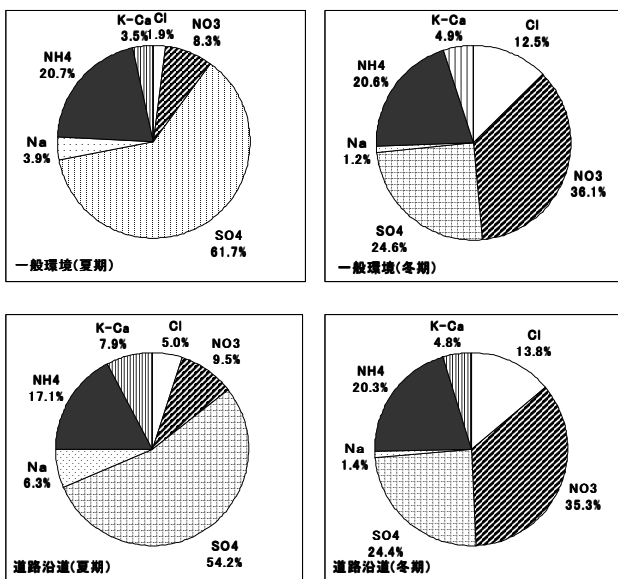


図2 微小粒子中の水溶性成分組成

3成分の冬期/夏期濃度比は一般環境地点がB(k)Fで4.96, B(a)Pが6.78, B(ghi)Pが5.45であり道路沿道地点がB(k)Fで1.84, B(a)Pが2.33, B(ghi)Pが1.60で冬期に濃度が高く夏期に低くなるPAH特有の濃度変動を示した⁴⁾。また、季節による濃度比は一般環境地点よりも道路沿道地点の方がかなり小さくなっていった。

3.3.2 微小粒子とPAHの関係

PAHは微小粒子側に偏在することが関東浮遊粒子状物質合同調査結果で報告されている⁵⁾が、今回の調査でもPAH微小粒子への偏在率は一般環境地点の夏期で76%、冬期で90%であり、道路沿道地点の夏期で79%、冬期で95%であることが確認された。

表4にPAH成分が微小粒子中に含まれる含有率を示した。

表4 微小粒子中のPAH含有率(%)

一般環境	Ave.		Range	
	夏期	3.4×10^{-3}	2.2×10^{-3}	5.5×10^{-3}
冬期	11.1×10^{-3}	4.7×10^{-3}	20.7×10^{-3}	
道路沿道	Ave.		Range	
	夏期	4.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	9.1×10^{-3}
冬期	5.9×10^{-3}	3.6×10^{-3}	8.7×10^{-3}	

微小粒子中のPAH含有率は一般環境地点、道路沿道地点ともに冬期に高く、また一般環境地点では道路沿道地点に比較して含有率が大きく変動していた。

微小粒子とPAH3成分合計濃度の期間中の濃度変化を図4、5に示した。一般環境地点では、夏期は微小粒子濃度が小刻みに変動しているのに比べ、PAH濃度はほとんど変化せず両者は異なった濃度変動を示した。一方、一般環境地点の冬期、道路沿道地点の夏期、冬期ではほぼ同様の濃度変動を示した。

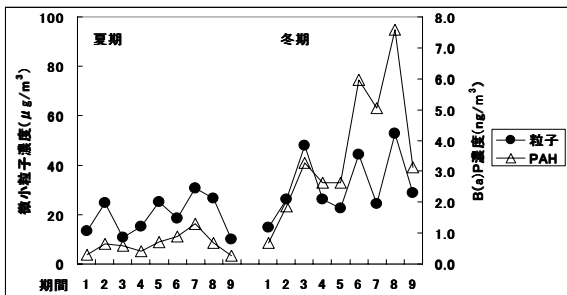


図4 微小粒子とB(a)P濃度(一般環境地点)

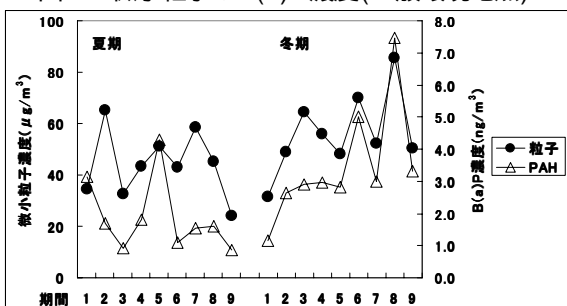


図5 微小粒子とB(a)P濃度(道路沿道地点)

3.3.3 PAH成分間の関係

3成分の濃度の合計を100%とした成分割合及び期間中の成分割合の変動係数を表5に示した。

一般環境地点では、夏期は成分割合が測定期間中に大きく変動しB(k)Fでは変動係数が20%を超えていた。成分間の関係は概ねB(k)F > B(a)P > B(ghi)Pであった。冬期は夏期ほど3成分の割合は変化せず、一部期間を除きB(k)F > B(a)P > B(ghi)Pとなっていた。

道路沿道地点では、夏期は一般環境地点に比べ成分割合にあまり変化が見られなかった。冬期には各成分割合はほぼ一定で変動係数も全成分で10%未満であった。成分間の関係は一部期間を除いた夏期及び冬期でB(k)F > B(a)P > B(ghi)Pとなっていた。

道路沿道地点において成分濃度が季節により増減するにもかかわらず、成分割合ではほとんど変化が見られなかったことについては、道路沿道周辺は発生源に近く定期的にPAHが発生していることや移流途中での変化が少なかったためと思われる。

表5 3成分の割合

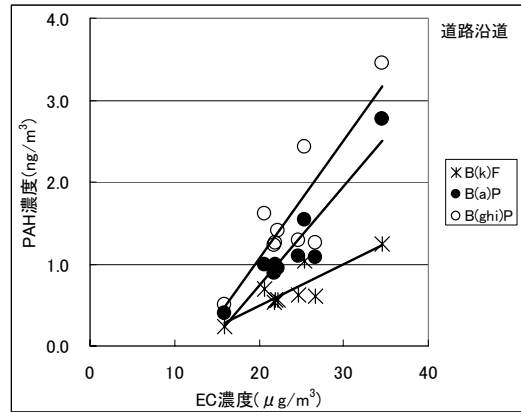
一般環境	夏期		冬期	
	BkF(%)	Ave. 24.8	22.0	Range 19.7-40.9
	CV(%) 29.1	14.4		
BaP(%)	Ave. 25.0	30.1	Range 17.1-28.9	24.5-37.5
	CV(%) 14.3	14.6		
BghiP(%)	Ave. 50.2	47.9	Range 42.0-59.7	40.4-52.6
	CV(%) 12.3	8.9		
道路沿道	夏期		冬期	
BkF(%)	Ave. 19.9	20.1	Range 12.6-26.5	16.7-21.2
	CV(%) 19.3	7.1		
BaP(%)	Ave. 25.5	34.1	Range 21.0-32.9	29.9-37.1
	CV(%) 15.5	7.6		
BghiP(%)	Ave. 54.6	45.9	Range 48.5-60.8	42.7-48.9
	CV(%) 8.4	5.2		

表6にはこの割合を同一地点でほぼ同時期にHVで捕集した浮遊粉じんの結果を示した。浮遊粉じん中の3成分の割合は、一般環境地点の夏期(2000年7,8月)のB(k)Fで20.4%, B(a)Pで33.7%, B(ghi)Pで45.9%, 冬期(2000年11,12月)のB(k)Fで20.9% B(a)Pで32.6%, B(ghi)Pで46.4%であり、道路沿道地点の夏期のB(k)Fで16.6%, B(a)Pで37.2%, B(ghi)Pで46.2%, 冬期のB(k)Fで18.9%, B(a)Pで36.0%, B(ghi)Pで45.1%と、PAHの変質や揮散が抑えられる冬期の成分割合は捕集する粒子状物質の粒径によらず、ほぼ一定であることがわかった。

表 6 3成分の割合(HV)

一般環境		夏期	冬期
BkF(%)	Ave.	20.4	20.9
	Range	18.6-21.5	17.3-26.9
BaP(%)	Ave.	33.7	32.6
	Range	38.5-26.3	25.7-36.8
BghiP(%)	Ave.	45.9	46.4
	Range	40.0-53.5	36.3-57.0

道路沿道		夏期	冬期
BkF(%)	Ave.	16.6	18.9
	Range	14.9-18.5	17.8-19.4
BaP(%)	Ave.	37.2	36.0
	Range	35.3-39.5	30.3-39.8
BghiP(%)	Ave.	46.2	45.1
	Range	44.7-48.5	40.8-51.9



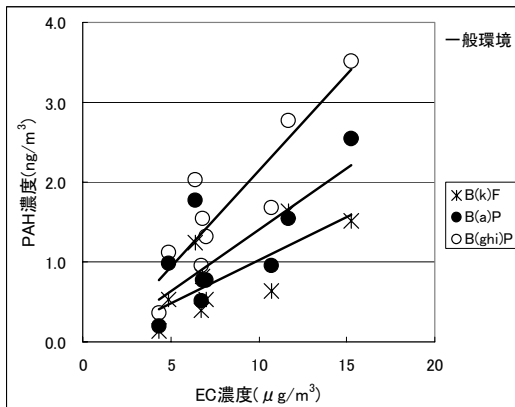
$y(BkF)=0.050x(EC)-0.5148, r=0.870$
 $y(BaP)=0.122x(EC)-0.1702, r=0.940$
 $y(BghiP)=0.145x(EC)-1.8295, r=0.867$

図 7 PAH と EC の関係(道路沿道地点)

3.3.4 元素状炭素(EC)との関係

PAH 成分がより安定して捕集される冬期について、ディーゼル排出ガス中の粒子状物質の主要な指標元素である EC と微小粒子中の PAH 3 成分の関係を図 6, 7 に示した。

PAH 3 成分と EC は従来から良い関係が認められている^{5,6)}。本調査でも一般環境、道路沿道ともに同様の結果となり、特に道路沿道地点で高い相関が得られた。これらの結果から PAH 3 成分と EC は同様の汚染挙動を示すものと思われる。また、PAH に対して EC が吸着剤として働くことや、関東地域における粒子状物質の主要燃焼系発生源がディーゼル自動車であることを考え合わせると PAH についても移動発生源の関与が大きいと推測される。



$y(B(k)F)=0.108x(EC)-0.060, r=0.743$
 $y(B(a)P)=0.154x(EC)-0.146, r=0.764$
 $y(B(ghi)P)=0.241x(EC)-0.273, r=0.898$

図 6 PAH と EC の関係(一般環境地点)

4 まとめ

神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会で実施した今回の微小粒子実態調査で、次のような結果が得られた。

(1)粗大粒子と微小粒子を合計した粒子状物質濃度は一般環境地点、道路沿道地点とも夏期に比べ冬期に高くなっていたが、それは主に微小粒子濃度の増加によるものであり、特に一般環境地点では夏期では微小粒子の割合が40%程度であったのに対し、冬期には65%以上となっていた。

(2)微小粒子中の水溶性成分は一般環境地点、道路沿道とも夏期はNH₄⁺とSO₄²⁻が主成分であり、冬期はこれに加えNO₃⁻とCl⁻が主成分となっていた。また、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻のほとんどがアンモニウム塩の形で存在しているものと考えられた。

(3)PAH 濃度は一般環境地点、道路沿道地点とも冬期に濃度が高く夏期に低くなる PAH 特有の濃度変動を示した。また、夏期と冬期の濃度比は一般環境地点よりも道路沿道地点の方が小さかった。また、微小粒子中に含まれる PAH の含有率も夏期に比べ冬期に高くなっていた。

3成分の濃度の合計を100%とした成分割合は、一般環境地点では、夏期は各成分割合が測定期間中に大きく変動し、概ね B(k)F < B(a)P < B(ghi)P であったが、冬期は夏期ほど3成分の割合は変化せず、一部期間を除き B(k)F < B(a)P < B(ghi)P となっていた。

道路沿道地点では、夏期、冬期とも一般環境地点に比べ各成分割合にあまり変化は見られず、概ね B(k)F < B(a)P < B(ghi)P であった。

冬期における微小粒子中の PAH 3 成分と EC の間には良い関係が認められた。

文献

- 1)井上康明, 小塚義昭, 岩淵美香, 吉田謙一, 井上俊明, 緒方行治: 川崎市における粗大, 微小粒子とその成分に

関する調査研究, 川崎市公害研究所年報, **20**, 27 ~ 37(1994)

2) 吉田謙一, 岩淵美香, 井上康明, 張山嘉道, 佐藤静雄: 川崎市における粒径別粒子状物質の成分組成, 川崎市公害研究所年報, **22**, 11 ~ 18(1996)

3) 大塚治子, 佐藤公喜, 高梨俊治: 都市およびその近郊域における浮遊粒子状物質と PM2.5 の質量濃度の測定, 愛知県環境調査センター所報, **28**, 1 ~ 15(2000)

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) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会: 平成 11 年度関東浮遊粒子状物質合同調査報告(2001)

6) 一都三県公害防止協議会: 平成 10 年度関東浮遊粒子状物質合同調査報告(2000)