

# 大気粉じん中のベンゾ(a)ピレン濃度とその推定 (第1報)

## Benzo(a)Pyrene Concentration of Airborne Particulates and its Estimation (Part 1)

江角 光典

### 要 旨

環境大気中の粉じんをH・Vアンダーセン・エアサンプラーにより粒径別に採取する方法を用い、冬季および夏季に5日間連続して採取する短期調査と、年間を通して採取する長期調査を実施し、粉じんに含まれるベンゾ(a)ピレン濃度を粒径別に測定した。その結果、大気粉じん中のベンゾ(a)ピレンは90%以上が7 $\mu$ m以下の微小粒子に含まれることが分かった。また短期的には粉じん濃度と正の相関があり、長期的には気温およびオキシダント濃度と負の相関があることを認めた。

粉じん中のベンゾ(a)ピレンについて、7 $\mu$ m以下の粉じん濃度、気温およびオキシダント濃度の3因子を説明変量とする線形重回帰予測式を作成し濃度を推定したところ、自由度修正済相関係数 $R' = 0.74$  ( $n = 44$ ) となり危険率 $P < 0.01$ で相関を認めた。また7 $\mu$ m以下の粉じん濃度に替え、常時監視局のSPM濃度(10 $\mu$ m以下)を用い同様に推定した結果、自由度修正済相関係数 $R' = 0.71$  ( $n = 44$ ) となり危険率 $P < 0.01$ で相関があることが分かった。

## 1 はじめに

環境中には数多くの多環芳香族炭化水素(PAH)が存在するが、なかでもベンゾ(a)ピレン(BaP)は強力な発がん性と広範な環境分布を持つ汚染質<sup>1)</sup>として、化学発がん研究の当初から注目されてきた物質である。

大気粉じん中のBaPについては地域分布や関連汚染質との相関性を報告した例はいくつかあるが<sup>2,3)</sup>、生体影響を論ずる場合の重要な知見となる粒径別濃度を季節に応じて測定した例は少ない。その理由として粉じんの分級数に応じ、煩雑なBaPの分析作業量が増加することや、分析必要量の分散により採取時間の延長を強いられるため関連因子との解析上の時間分解能が不整合となるなどの点があった。しかし最近、迅速分析に有効な高速液体クロマトグラフの出現<sup>4)</sup>によりBaPの分析作業が省力化され、また分級装置の高負荷に耐えるH・Vアンダーセン・エアサンプラーの製品化により、粒径別粉じんの短時間採取が比較的容易になるなど次第に改善されつつある。

本稿ではH・Vアンダーセン・エアサンプラーを用

い、冬季及び夏季に5日間連続して採取する短期調査と、年間を通して採取する長期調査を実施し、粉じんに含まれるBaPを蛍光検出器付高速液体クロマトグラフにより粒径別に測定し、粉じん、気温、オキシダント等の関連因子との解明を試みたものである。

またBaP濃度の推定に関しては、Butlerら<sup>5)</sup>の統計モデルがある程度で少ないため、本稿での上述の知見を基に簡単な重回帰予測式を作成し、推定を試みたのでここに併せて報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 粉じん試料の採取地点と採取方法

大気粉じんの採取地点は、埼玉県公害センター(浦和市上大久保)敷地内西側倉庫屋上である。粉じんの採取は、H・Vアンダーセン・エアサンプラーを用い、動力学的粒径別にStage 1 :  $> 7 \mu\text{m}$ 、Stage 2 :  $1.1 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ 、Stage 3 :  $< 1.1 \mu\text{m}$ の3段に分級し、空気流量566 l/minでガラス繊維フィルター上に吸引捕集した。

試料の採取時間は12時間とし、前日の午後6時から午前6時までと、午前6時から午後6時までの2試料を連続して採取した。なお、使用したH・Vアンダーセン・エアサンプラーは柴田化学器械工業製のCPS装置付きAH-Model-600である。

またBaP濃度の解析に使用したSPM濃度、気温、オキシダント濃度等の測定値は、粉じん採取地点と隣接する公害センター常時監視局のデータである。

### 2.2 調査期間

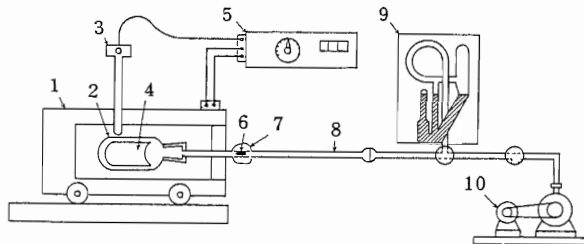
粉じんの採取時期は、冬季及び夏季に大別し、それぞれ短期調査と長期調査を実施した。日程は次のとおりであった。

|    | 短期調査                      | 長期調査  |
|----|---------------------------|---|
| 冬季 | S 58 12/5 から 12/11 までの5日間 | S. 59 9/7~8, 10/4~5, 11/5~6, 12/7~8 S 60 1/7~8, 2/4~5 |
| 夏季 | S. 59 7/16 から 7/21 までの5日間 | S 59 3/1~2, 4/6~7, 5/7~8, 6/8~9, 7/4~5, 8/6~7         |

調査日は原則として休日や雨天日を避けて選定した。

### 2.3 BaPの分析方法

試料ろ紙は鉢で分割しガラスフラスコに入れ、図1の装置で真空昇華法<sup>9)</sup>に従い、PAHを抽出した。作動



- 1. 電気炉
- 2. ガラス製フラスコ
- 3. 温度検出器
- 4. 浮遊粉じん捕集ろ紙
- 5. 温度コントローラー
- 6. 昇華析出物
- 7. ガーゼで氷を包んだ冷却部
- 8. ガラス製昇華管
- 9. マクレオード真空計
- 10. 真空ポンプ

図1 真空昇華抽出のための装置

条件は $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ mmHg減圧下、300℃、30分間であった。昇華管冷却部に析出したPAHはジメチルスルホキシド0.5mlに溶解し分析に供した。粉じん中のBaPの抽出には、真空昇華抽出法のほか分析目的に応じて超音波抽出法やソックスレー抽出法があるが、真空昇華抽出法の特長<sup>9)</sup>である、①分離分析を阻害する重金属や低級炭化水素を排除して抽出できること、②析出物

の溶媒が100~500μlと少量で済み煩雑な濃縮操作を必要としないこと、などの利点を優先し本調査のBaPの抽出操作に適用した。

BaPの分離はステンレスカラム(4.0×250mm、Lichrosorb RP-18充填)を装着した高速液体クロマトグラフを用い、移動相アセトニトリル100%、流速0.7ml/minの条件で行った。検出は分光蛍光光度計を用い、励起波長295nm、蛍光波長410nmの条件に設定した。定量は蛍光出力から求め、検量線はその都度作成した。図2に粉じん試料中PAHと標準PAHのクロマトグラムを示す。PAHの分離状態は良好であり、BaPのピークは蛍光スペクトル法により同一物質と確認した。

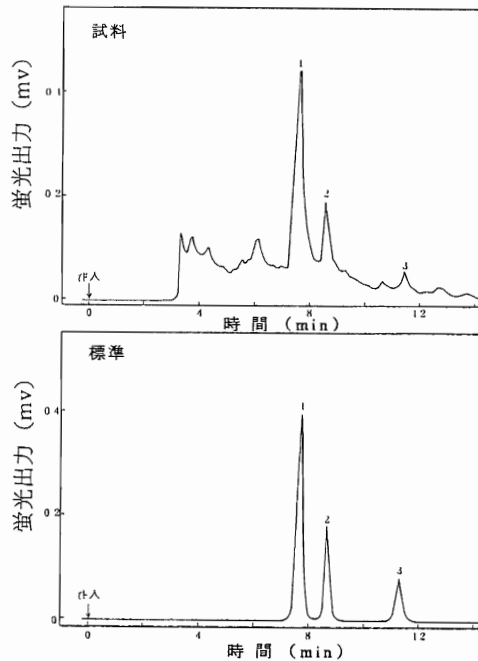


図2 粉じん試料中のPAH及び標準PAHの高速液体クロマトグラム  
1=ベンゾ(k)フルオランテン; 2=ベンゾ(a)ピレン; 3=ベンゾ(ghi)ペリレン

## 3 調査結果及び考察

### 3.1 BaP濃度の短期的変動

短期調査の冬季12/5から12/11までと夏季7/15から7/21までの各5日間のBaP濃度を図3に示す。同時に示したNOx、SO<sub>2</sub>、SPMの各濃度は同時期の常時監視局のデータである。BaP濃度は夏季に平均

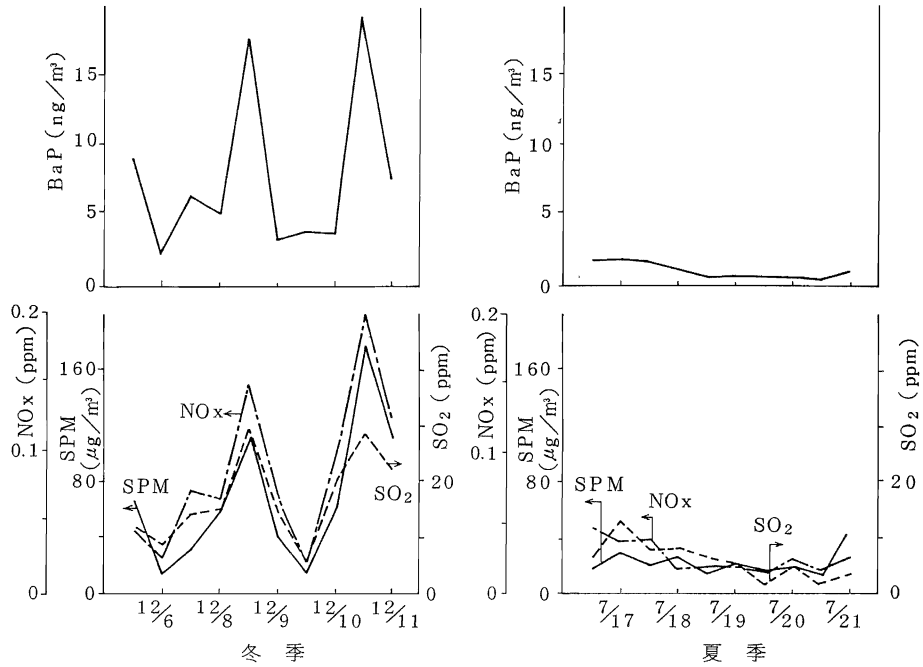


図3 BaP濃度とNOx, SO<sub>2</sub>, SPMの各濃度の変動

0.90ng/m<sup>3</sup>と低濃度であるのに対し、冬季は平均7.66ng/m<sup>3</sup>と著しく高濃度であった。同時期の他の汚染質濃度の冬季夏季比がNOx濃度3.4、SO<sub>2</sub>濃度2.9、SPM濃度3.1であるのに対し、BaP濃度は冬季夏季比が8.5と極めて高い値であった。

図4はBaP濃度がどの粒径区分へ著しく分布しているかを知るため、BaPと粉じんの粒径別累積濃度百分率を算出したものである。1.1μm以下についてみると粉じんが冬季43%、夏季33%に対し、BaPは冬季73%、夏季83%と大部分を占めた。また7μm以上では粉じんが冬季32%、夏季31%含まれていたが、BaPは冬季2.9%、夏季3.5%と極端に少なかった。粉じんが冬季、夏季とも各粒径区分にはほぼ均等に分布していたのに対し、BaPは主に1.1μm以下の粉じんに偏在し、7μm以下の微小粒子を合わせると95%以上の存在を認める結果になった。

次に粉じん濃度とBaP濃度の相関性を調べた。その結果、相関係数が冬季R=0.82 (n=10)、夏季R=0.75 (n=10) となり危険率P<0.01で相関を認めた。また図5に常時監視局のSPM濃度とBaP濃度の関係を示す。SPM濃度は粉じん中の10μm以上の粗大粒子を除外し、10μm以下の微小粒子を測定の対象としている。SPM濃度とBaP濃度の相関性は冬季R=0.88

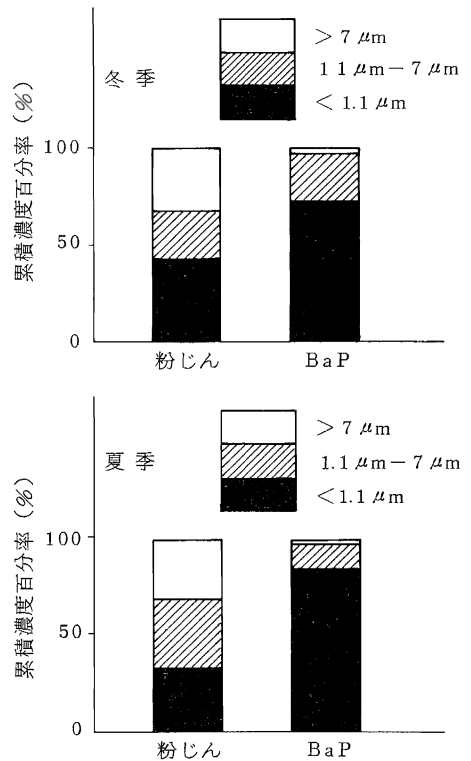


図4 BaPおよび粉じんの粒径別累積濃度百分率

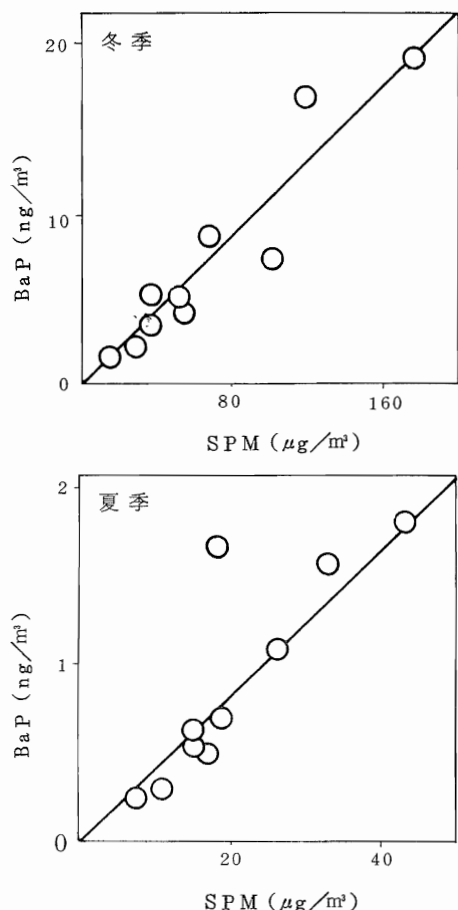


図5 SPM濃度とBaP濃度の関係

(n=10)、夏季R=0.79 (n=10) となりP<0.01で相関を認めた。

### 3.2 BaP濃度の長期的変動

#### 3.2.1 BaPの粒径別濃度

長期調査におけるBaP濃度と粉じん濃度の関係を季節ごとに平均化し、粒径別にその変動を調べた。その結果を図6に示す。BaP濃度は春夏季と秋冬季では明確な差異があり、粉じん濃度では秋冬季と春夏季の比が1.1μm以下で1.18、1.1μm~7.0μmで0.76、7.0μm以上で0.81なのに対し、BaP濃度は1.1μm以下で4.84、1.1μm~7.0μmで4.96、7.0μm以上で1.20となり、どの粒径区分でも秋冬季が春夏季を上回った。また図6を基にBaP濃度について季節ごとの粒径別累積濃度比を算出すると、1.1μm以下で62.6~77.4%、1.1μm~7.0μmで19.0~29.8%、7.0μm以上で1.8~9.6%

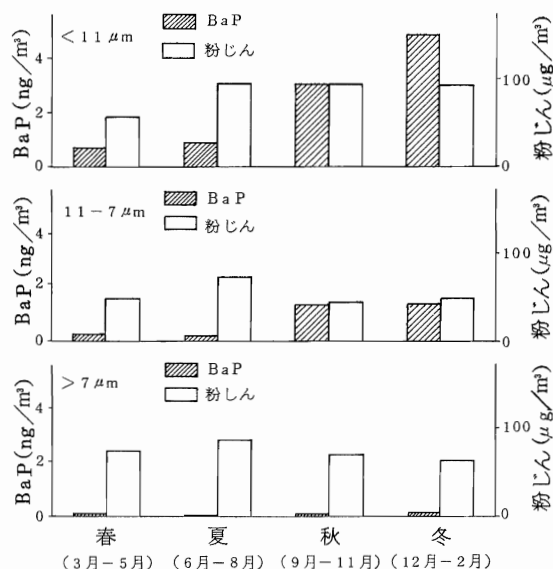


図6 BaPと粉じんの粒径別濃度

となった。したがってBaPは季節を通じて7μm以下の微小粒子に90%以上存在し、そのうち半分以上は1.1μm以下の粒子に存在すると考えられる。この結果は前述の短期調査で得られた知見とほぼ同様の傾向であった。

通常、大気中の粉じんは粒径が微小なほど肺内侵入の深度が高いといわれ、7μm以下の粉じんが生体影響を論ずる場合の対象となる。本稿の結果と併せ考えると、BaPの大半は肺内侵入率の高い微小粉じん中存在すると関係づけることができる。

#### 3.2.2 気温とBaP濃度の関係

長期調査の結果を基に、気温とBaP濃度の相関の有無を調べた。その結果、相関係数R=-0.44 (n=24) となり危険率P<0.05で両者に負の相関を認めた。また粉じん濃度が気象条件、特に風速の影響を受け易いと考慮されることから、7μm以下の粉じんのBaP含有量(μg/g-dust)と気温の相関を調べた。その結果の一部を図7に示す。相関係数R=-0.54 (n=24) となり危険率P<0.01で相関を認めた。

BaPは昇華性で常温でも一定の蒸気圧を持つ。この蒸気圧は主に温度に対応して可逆的に変動すると考えられ、気体中に微量成分存在する時、平衡状態では近似的に次式が成立する。

$$\log P_{\text{BaP}} = A - \frac{B}{T} \dots\dots\dots (1)$$

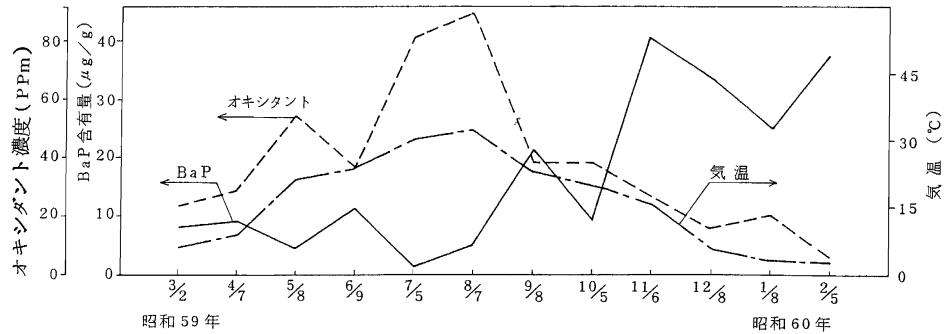


図7 7 μm以下の粉じんのBaP含有量と気温およびオキシダント濃度の変動

ここに $P_{BaP}$ : その温度におけるBaPの蒸気圧

T: 絶対温度

A, B: 物質固有の定数

(1)式はまた次式に表現できる。

$$P_{BaP} = A' e^{-\frac{B}{T}} \dots\dots\dots (2)$$

いま、温度が $t$ ° 変化したときの蒸気圧 $P_{BaP}^t$ を考えると、 $P_{BaP}^t$ と $P_{BaP}$ との間には

$$\frac{P_{BaP}^t}{P_{BaP}} = \frac{A' e^{-\frac{B}{T+t}}}{A' e^{-\frac{B}{T}}} = e^{\frac{Bt}{T(T+t)}} \dots\dots (3)$$

の関係が成り立つ。

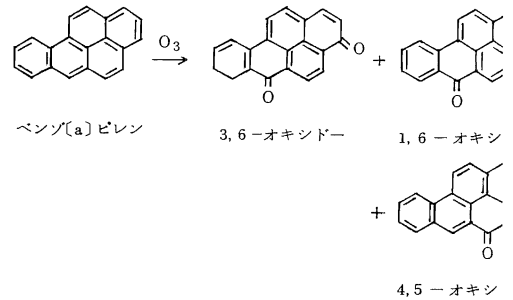
今ここで温度が上昇したときを考えると

$$t > 0 \quad \therefore \frac{P_{BaP}^t}{P_{BaP}} > 1$$

となる。したがって、温度が上昇するとBaPの蒸気圧が高くなり、粉じん中のBaP濃度は減少すると思われる。しかし、これはあくまで平衡状態が条件であり、またガス状のBaPは粉じんの表面に吸着した状態で安定して存在するという報告<sup>7)</sup>もあり、定量化するには考慮すべき条件が多い。それでも定性的には上に述べた蒸気圧と温度の関係は成立し、温度が上昇すると気中のBaP濃度が増加し、粉じん中のBaP濃度は減少すると考えられる。

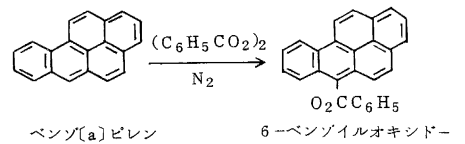
### 3・2・3 オキシダント濃度とBaP濃度の関係

BaPと化学反応性の高い物質としてオゾンがある。オゾンとの反応機構は完全には明らかでないが、代表的なものに次式がある<sup>8)</sup>。



Wuら<sup>9)</sup>は溶融シリカ板の表面にBaPを塗布し、オゾンを暴露させながら蛍光スペクトルの変化を測り、その結果、BaPの分解率はオゾン濃度と比例関係があったと報告している。またLaneら<sup>10)</sup>もチャンセル実験でオゾンの影響を指摘している。

BaPは他の酸化性物質とも容易に反応する。例として過酸化ベンゾイルとは次式の様である<sup>11)</sup>。



長期調査の結果を基に、オゾンや他の酸化性物質の影響を見るため、BaP濃度とオキシダント濃度の関係を調べた。その結果、相関係数 $R = -0.46$  ( $n = 24$ )となり、危険率 $P < 0.05$ で負の相関を認めた。また7 μm以下の粉じん中のBaP含有量 ( $\mu g/g$ -dust) とオキシダント濃度も $R = -0.64$  ( $n = 24$ )、 $P < 0.05$ で負の相関を認めた。

3.3 BaP濃度の推定

粉じん中のBaP濃度を推定した報告例にButlerら<sup>5)</sup>の統計モデルがある。彼らはイギリスのSutton-Coldfieldなど2地点においてH・Vエアサンプラーによる粉じん採取を行い、BaPなど5種のPAH濃度について風速と気温を説明変量とする重回帰予測式を作成し、推定を試みている。その結果、BaPに関して相関係数  $R=0.65$  ( $n=26$ )、 $R=0.72$  ( $n=23$ ) となり危険率  $P<0.01$  で相関を認め、彼らの統計モデルの有用性を根拠づけている。しかし彼ら自身が整合性の良否は粒子の粒度に依存すると考察していることや、BaPがオゾン等と化学反応性に富むことを考慮すると、Butlerらの統計モデルにもなお検討の余地があると思われる。ここでは前項までの調査結果を基に粉じん濃度、気温、オキシダント濃度の3因子を説明変量とする重回帰予測式を作成し、次式の統計モデルを適用した。

$$C_{BaP} = a_0 + a_1P - a_2T - a_3Ox \quad \dots\dots (1)$$

- ここに  $C_{BaP}$  : 粉じん中のBaP濃度 ( $ng/m^3$ )
- $P$  :  $7 \mu m$ 以下の粉じん濃度 ( $\mu g/m^3$ )
- $T$  : 気温 ( $^{\circ}C$ )
- $Ox$  : オキシダント濃度 (ppm)
- $a_0$  : 回帰切片
- $a_1, a_2, a_3$  : 偏回帰係数

推定に際し、 $P$ はH・Vアンダーセン・エアサンプラーによる $7 \mu m$ 以下の粉じん濃度、 $T$ 、 $Ox$ は同時期の常時監視局の気温およびオキシダント濃度のデータである。

調査結果から重回帰予測式を作成したところ次式が得られた。

$$C_{BaP} = 2.89 + 0.066 \times P - 0.25 \times T - 0.033 \times Ox \quad \dots (2)$$

- 自由度修正済相関係数:  $R' = 0.74$
- $C_{BaP}$ の平均値:  $\bar{C}_{BaP} = 3.73$
- サンプル数:  $n = 44$

両者の関係について検定したところ危険率  $P<0.01$  で相関が認められた。図8にBaP濃度の推定値と測定値について、長期調査の一部を示す。また各説明変量とBaP濃度との相関性を求めたところ次のようになった。

- $7 \mu m$ 以下の粉じん濃度とBaP濃度の相関係数:  $R_{BaP-P} = 0.48$  ( $n = 44$ )
- 気温とBaP濃度の相関係数:  $R_{BaP-T} = -0.54$  ( $n = 44$ )
- オキシダント濃度とBaP濃度の相関係数:  $R_{BaP-Ox} = -0.39$  ( $n = 44$ )

BaP濃度と各説明変量の関係はいずれも危険率  $P<0.05$  で相関を認めた。

次に(2)式の各説明変量の偏回帰係数から、それぞれの変量がBaPの推定値にどの程度寄与しているかを知るため、各変量を平均0、分散1となるよう標準化した。その結果(3)式となった。

$$C_{BaP}^* = 0.53 \times P^* - 0.50 \times T^* - 0.13 \times Ox^* \quad \dots (3)$$

\* は標準化状態の変量を示す。

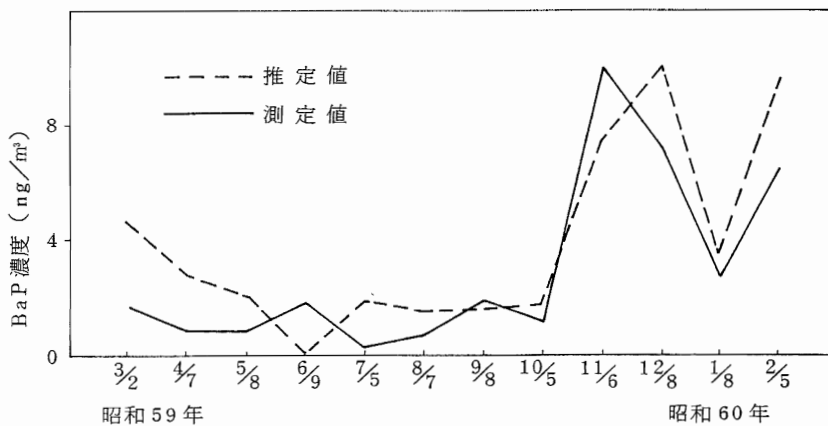


図8  $7 \mu m$ 以下の粉じん濃度からのBaP濃度推定値と測定値の関係

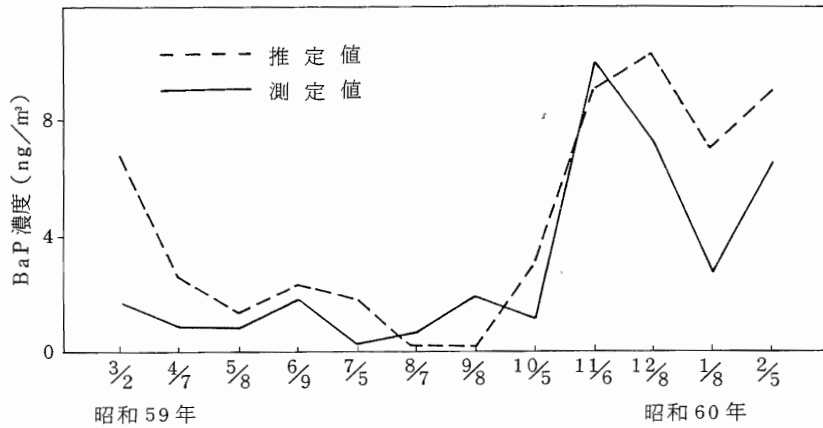


図9 SPM濃度からのBaP濃度推定値と測定値の関係

したがって、粉じん中のBaP濃度への影響は7μm以下の粉じん濃度と気温が同程度に大きく、次いでオキシダント濃度の順になった。

また、常時監視局のSPM濃度は10μm以下の微小粒子を測定の対象としているので、(1)式のP:7μm以下の粉じん濃度に替えSPM濃度のデータを入力した。その結果(2)式は次のようになった。

$$C_{BaP} = 4.01 + 0.054 \times P - 0.18 \times T - 0.027 \times O_x \dots (4)$$

自由度修正相関係数:  $R' = 0.71$   
 $C_{BaP}$ の平均値:  $\bar{C}_{BaP} = 3.73$   
 サンプル数:  $n = 44$

図9にBaP濃度の推定値と測定値について長期調査の一部を示す。BaPの濃度の推定値と測定値は危険率 $P < 0.01$ で相関があることが分かった。したがって(1)式のBaP濃度の推定式に、7μm以下の粉じん濃度に替えSPM濃度のデータを入力しても整合性の良好な統計モデルになることが分かった。

一般に大気汚染の予測方法は大別すると、物理モデルと統計モデルに分けられるが、物理モデルは汚染質の拡散や風の移流による輸送現象に基づき、排出源や気象条件との因果関係を求めるのに対し、統計モデルは拡散や移流による輸送現象や汚染質の性状などの物理的現象はブラックボックス化し、過去の統計量から因果関係を解明する手法である。したがって将来の予測や推定には統計モデルよりも物理モデルが適すると考えられる。しかしBaPのように重要性は指摘されながらも、従来、分析が煩雑でデータの絶対量が不足しているもの、また排出源や拡散過程の解析が断片的で物理モデルの構築が望めない汚染質も数多くある。

BaPの如く現段階で物理モデルの構築が困難な汚染質においては、不要因子を因果関係の検索領域から捨象するいち手段として、統計モデルの構築が有効であると考えられる。

#### 4 まとめ

埼玉県公害センターにおいて、環境大気中の粉じんをH・Vアンダーセン・エアサンプラーにより粒径別に採取する方法を用い、冬季および夏季に5日間連続して採取する短期調査と年間を通して採取する長期調査を実施し、粉じん中のBaP濃度と、粉じん濃度、SPM濃度、気温、オキシダント濃度等との関係を検討した。以上の結果として、次のことが明らかになった。

- (1) 大気粉じん中のBaPは90%以上が7μm以下の微小粒子に存在した。
- (2) BaP濃度は短期的には粉じん濃度と正の相関が、長期的には気温およびオキシダント濃度と負の相関が認められた。
- (3) BaPについて7μm以下の粉じん濃度、気温およびオキシダント濃度の3因子を説明変量とする線形重回帰式を作成し濃度を推定した結果、良好な整合性を認めた。
- (4) (3)の7μm以下の粉じん濃度に替え常時監視局のSPM濃度(10μm以下)を使用したところ、同様に整合性があることが分かった。

文 献

- 1) 松下秀鶴：環境汚染物質と毒性 有機物質編，化学の領域増刊129号，115，南江堂（1980）
- 2) R Harkov：Summertime variations in polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in New Jersey, Environ Science Technol, **18**, (4), 287 (1984)
- 3) 松下秀鶴：国設大気汚染測定網（NASN）浮遊粉じん中のベンゾ(a)ピレン分析結果報告書（昭和52年3月）
- 4) K Ogan：Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Samples by Reversed-Phase Liquid, Anal Chem, **51**, 1315 (1979)
- 5) J. D Butler：Predicting Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Urban Aerosols by Linear Multiple Regression Analysis, Environ Pollution, **3**, 109 (1982)
- 6) 松下秀鶴ら：大気浮遊粉じん中に含まれる多環芳香族炭化水素の同定，分析化学，**19**, 951 (1970)
- 7) J. König：Testing a High Volume Air Sampler for Quantitative Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Atmos Environ, **14**, 609 (1979)
- 8) E. J. Moriconi：Ozonolysis of polycyclic aromatics. VIII. Benzo(a)pyrene, J Amer. Chem. Soc., **83**, 4618 (1961)
- 9) C. H. Wu：Fluorescence Spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ Sci Technol, **18**, (8), 603 (1984)
- 10) D. A. Lane：The Photomodification of Benzo(a)-Pyrene, Benzo(b)Fluoranthene and Benzo(k) Fluoranthene, Under Simulated Atmospheric Conditions, Environ Sci Technol, **8**, 137 (1977)
- 11) I. M. Roitt：Action of benzoylperoxide on polycyclic aromatic hydrocarbons, J. chem. soc., 2695 (1952)