

和歌山県における大気環境中の多環芳香族炭化水素について

向井星瑠

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Wakayama Prefecture

Shiryu Mukai

キーワード：多環芳香族炭化水素(PAHs), 高速液体クロマトグラフ

Key Word : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, HPLC

はじめに

多環芳香族炭化水素（以下 PAHs）は2環以上の芳香族の縮合体の総称であり、そのうちのいくつかは発がん性があることが知られている。PAHsは物質の不完全燃焼や化石燃料等の燃焼によって発生するため、焚き火や自動車等の排気ガスから排出されている。環境中の PAHs はほとんどが混合物として存在しており、このうち環境省発出の有害大気汚染物質測定方法マニュアル（以下マニュアル）では、PAHs のうちベンゾ[a]ピレン（以下 BaP）を含む複数物質を高速液体クロマトグラフ（HPLC）で分離後、蛍光検出法により分析する方法が記載されている。加えて、マニュアルには複数の PAHs を効率よく測定するための励起波長、蛍光波長についても記載されている。

現在、当県では有害大気汚染物質モニタリング調査として月に1回、県内3地点（岩出、海南、有田）（図1）で優先取組物質である BaP を測定しているがその他の PAHs は対象としていない。本調査研究では複数の PAHs を対象とし、当県における一般環境中の状況を把握することを目的に分析法の検討及び有害大気汚染物質モニタリング調査と同じ県内3地点で調査を行った。

方 法

1. 試薬

AccuStandard Inc 製 PAH 混合標準液（15種混合）(0. 2mg/mL) アセナフテン (Ant), アントラセン (A), ベンズ[a]アントラセン (BaA), ベンゾ[a]ピレン (BaP), ベンゾ[b]フルオランテン (BbFA), ベンゾ[g, h, i]ペリレン (BghiP), ベンゾ[k]フルオランテン (BkFA), クリセン (Chr), ジベンズ[a, h]アントラセン (DBAhA), フルオランテン (FA), フルオレン (F1), インデノ[1, 2, 3-c, d]ピレン (InP), ナフタレン (N), フェナントレン (Ph), ピレン (Py) 及び、ベンゾ[e]ピレン (BeP) 標準品 (50 μg/mL)



図1. 採取地点

2. 標準品および試薬

標準品および溶媒は、関東化学㈱製および富士フィルム和光純薬㈱製を使用した。透析膜は、富士フィルム和光純薬㈱製ダイアライシスメンブラン36を使用した。

3. 装置

装置はアジレントテクノロジー株式会社製HPLC1100シリーズを使用し検出器として同シリーズの蛍光検出器（FLD）を用いた。

4. 試料捕集方法等

試料はマニュアルに準じ、ハイポリウムエアサンプラーを用い、石英ろ紙で1000L/min、24時間捕集した。抽出は超音波抽出法にて行った。

結果および考察

1. 測定条件の検討

HPLC-FLDで分析するにあたり各物質の測定波長を決定する必要がある。FLDの励起波長及び蛍光波長の最適化については、マニュアルにある励起波長より、蛍光スペクトルを採取し、各物質の極大波長を確認した。この蛍光波長より、各物質の励起スペクトルを採取し、極大波長を確認後、各物質の極大となる励起・蛍光波長にて確認しそれを測定波長とした（表1）。

表1. 決定した測定波長

| No | 物質名 | 本研究測定波長 | |
|----|-----|---------------|---------------|
| | | 励起波長 単位:nm | 蛍光波長 単位:nm |
| 1 | N | 220 | 330 |
| 2 | Ant | 220 | 330 |
| 3 | Fl | 220 | 330 |
| 4 | Ph | 250 | 363 |
| 5 | A | 250 | 405 |
| 6 | BaA | 270 | 400 |
| 7 | Chr | 270 | 400 |
| 8 | FA | 250 | 460 |

決定した波長を用いて16種混合標準品を従来のモニタリング調査の際にBaPを測定していた汎用性の高いC18カラムを使用し分離を検討したところ、ピーク形状にテーリングが認められ、最大で8個のピークしか検出できず16種全てのピー

クを確認することができなかった。

分離改善のためカラムをアジレントテクノロジー株式会社製ZORBAX Eclipse PAHに変更しカラムに適した分析条件を設定した結果、FLDで16ピークを確認することができた。（表2）

表2. カラム変更後の測定条件

| | | 分析条件 |
|--------|--|---|
| 使用機器 | | HPLC Agilent HP1100 |
| 分析カラム | | Agilent Eclipse PAH 4.6×150mm 5μm |
| 移動相 | | A:B=超純水:アセトニトリル |
| 流速 | | 1.5ml/min |
| グラジェント | | 0~2min A:B=50:50 2~22min =50:50→0:100 22~28min =0:100 |
| カラム温度 | | 40°C |
| 注入量 | | 10μl |

しかし、カラム変更のみを行った測定条件では1検体につき同じ励起波長グループで4条件での測定を必要とするため従来のBaPのみの測定の約4倍の時間を要することとなった。（表3）

表3. 励起波長ごとのFLDの測定条件

| 検出器:FLD | | | |
|---------|-------|---------------|---------------|
| No | 物質名 | 本研究測定波長 | |
| | | 励起波長 単位:nm | 蛍光波長 単位:nm |
| 1 | N | 220 | 330 |
| 2 | Ant | 220 | 330 |
| 3 | Fl | 220 | 330 |
| 4 | FA | 250 | 460 |
| 9 | Py | 250 | 405 |
| 1 0 | BaP | 270 | 415 |
| 1 1 | BbFA | 250 | 460 |
| 1 2 | BkFA | 250 | 460 |
| 1 3 | DBAhA | 270 | 415 |
| 1 4 | BeP | 295 | 400 |
| 1 5 | BghiP | 270 | 415 |
| 1 6 | InP | 250 | 490 |
| 5 | A | 250 | 405 |

| 検出器:FLD | | | |
|---------|-------|---------------|---------------|
| No | 物質名 | 本研究測定波長 | |
| | | 励起波長 単位:nm | 蛍光波長 単位:nm |
| 6 | BaA | 270 | 400 |
| 7 | Chr | 270 | 400 |
| 1 0 | BaP | 270 | 415 |
| 1 3 | DBAhA | 270 | 415 |
| 1 5 | BghiP | 270 | 415 |
| 1 4 | BeP | 295 | 400 |

2. 測定時間の短縮

対象成分の分離が可能となったが測定時間が約4倍となるためこれをより短縮することを目的としFLDの測定条件を設定した（表4）。

表4. 測定時間短縮を目的としたFLDの測定条件

| 1条件目:14物質対象 | | | |
|---------------|------------|------------|------------|
| 分析時間 (min) | 励起 (nm) | 蛍光 (nm) | 対象物質 |
| 0.0~7.8 | 220 | 330 | N 4.8 |
| | | | Ant 7.1 |
| | | | Fl 7.3 |
| 7.8~8.6 | | 363 | Ph 8.2 |
| 8.6~9.7 | | 405 | A 9.1 |
| 9.7~10.5 | | 460 | FA 10.1 |
| 10.5~12.0 | | 405 | Py 10.8 |
| 12.0~14.5 | 270 | 400 | BaA 13.3 |
| | | | Chr 13.8 |
| 14.5~17.2 | 250 | 460 | BbFA 15.8 |
| | | | BkFA 16.6 |
| 17.2~28.0 | 270 | 415 | BaP 17.6 |
| | | | DBAhA 18.9 |
| | | | BghiP 19.7 |

| 2条件目:2物質対象 | | | |
|---------------|------------|------------|----------|
| 分析時間 (min) | 励起 (nm) | 蛍光 (nm) | 対象物質 |
| 0.0~16.5 | 295 | 400 | BeP 15.4 |
| 16.5~28.0 | 250 | 490 | InP 20.1 |

使用した FLD の特性上、複数の励起波長による測定が行えないため、励起波長が異なり保持時間が近い物質を同時に測定できない。本調査研究の対象である BeP と BbFA, BghiP と InP がこれに該当するため、BeP と InP は別条件で測定することとした(図2)。上記より 2 条件での測定が可能になり測定時間を半分に短縮することができた。

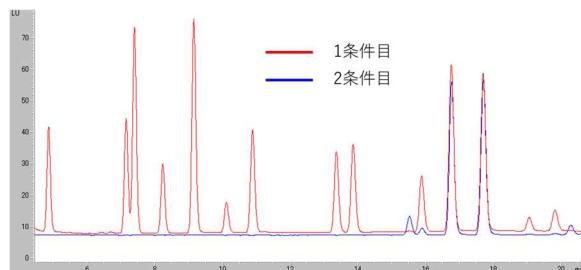


図2. 表2および表4の分析条件を用いた分析結果

3. 調査結果

2024年1月から12月までの1年間を調査期間とし環境省が発出している有害大気汚染物質モニタリング地点選定ガイドラインに従って岩出地点を沿道、海南、有田地点を一般環境とした。各地点PAHsの年平均濃度は1.25~1.33ng/m³であり岩出が最も高い数値を示した。

また、調査期間の1~3月を冬季、4~6月を春季、7~9月を夏季、10~12月を秋季に分類したところ、各季節の平均濃度と平均気温は強い負の相関があり平均気温が高い夏季は濃度が低く逆に冬は濃度が高い傾向がみられた。

この結果から、異なる季節で同じ地点での結果を比較した。岩出の地点では冬季は夏季と比較して成分ごとに1.1~2.2倍に増加し、海南の地点は3.4~6.1倍に増加した。一方、同じ季節で岩出の地点と海南の地点の比較では冬季には大きな差は認められないものの、夏季では2.6倍~4.3倍岩出の地点で濃度が高いことが示された。よって自動車排ガス等の影響を大きく受けていると考えられる岩出の地点では季節間の差は海

南の地点に比べて小さいと考えられた。また冬季に関して2地点間で差が小さくなっていることについては、海南の地点周辺は住宅が多く存在することから暖房器具等の使用増加によるものと推測された。

また、Yunker らは InP/(InP+BghiP) 比を指標としてその値が <0.2 は石油由来、0.2~0.5 は石油燃焼由来、>0.5 は植物及び石炭燃焼由来と報告している。本研究では1~3月については値が0.2~0.5の間で3地点ともに石油燃焼由来と示唆されておりこれは上記でも述べたように暖房器具などの使用増加による影響を受けているものと考えられた。

一方、9~11月については0.5より大きい値を示し植物及び石炭燃焼由来と示唆された。一般的に農業従事者による野焼き行為が行われる時期と重なることから影響を受けたと考えられた(表5)。

表5. InP/(InP+BghiP)比を指標とした発生源の推定

| InP/(InP + BghiP) | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 | 12月 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 岩出 | 0.35 | 0.49 | 0.46 | 0.43 | 0.34 | 0.70 | 0.48 | 0.44 | - | 0.55 | 1.00 | 0.47 |
| 海南 | 0.48 | 0.49 | 0.37 | 0.55 | 0.46 | - | 0.13 | 0.74 | 0.64 | 0.50 | 1.00 | 0.39 |
| 有田 | 0.39 | 0.44 | 0.49 | 0.57 | 0.45 | 0.79 | 0.25 | - | 0.59 | 0.45 | 1.00 | 0.60 |

| InP/(InP + BghiP) | 排出要因 |
|-------------------|----------|
| <0.2 | 石油 |
| 0.2~0.5 | 石油燃焼 |
| >0.5 | 植物及び石炭燃焼 |

ま　と　め

本研究の成果として HPLC-FLD を用いて PAHs16種をマニュアル法の半分の時間である 60 分で測定することが可能となった。

加えて和歌山県内の PAHs の平均濃度は平均気温と負の相関があり気温が高い夏季では濃度が低く、気温が下がる冬季では濃度が高いことが示された。また、その濃度差は季節間で沿道環境では成分ごとに1.1~2.2倍となり一般環境では3.4~6.1倍という結果が示された。地点間では冬季は大きな差が認められず夏季は2.6~4.3倍沿道環境が多いことが分かった。沿道環境は常に

道路から自動車排ガスなどの影響を受けていることから季節間の差が一般環境に比べて小さいと考えられた。

参考文献

- 1) 環境省：大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定方法，有害大気汚染物質等測定方法マニュアル 第3部 第1章，2019
- 2) Mark B. Yunker, 他 :PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry* 33, 489–515, 2002