

(84) 大気・大気降下物における多環芳香族炭化水素類及び有機リン酸トリエステル類

嶋津 治希^{1*}

¹近畿大学理工学部社会環境工学科 (〒577-8502大阪府東大阪市小若江3-4-1)

* E-mail: hshimazu@civileng.kindai.ac.jp

東大阪市における大気、大気降下物について5種類の多環芳香族炭化水素類(PAHs)、7種類の有機リン酸トリエステル類(OPEs)を調査した。大気、大気降下物ともにすべての物質が検出された。大気中濃度の範囲はPAHsで0.012~7.8 ng/m³, OPEsで0.058~69 ng/m³であった。非降雨時におけるPAHsの面積降下量は5.1~71 ng/m²/d, OPEsでは2.1~570 ng/m²/dであり、PAHsは約1 μm以上の粒子態、OPEsは約1 μmより小さい微粒子態あるいは気相態で存在することが明らかになった。降雨時における面積降下量は、非降雨時に比べると5~100倍程度であった。PAHs, OPEsともに存在形態は非降雨時の場合と似通っていたが、水溶解度が高い物質では(雨水溶存+微粒子)態濃度が高くなる傾向が観察された。

Key Words : polycyclic aromatic hydrocarbons, organophosphoric triesters, air pollution, dry deposition, wet deposition

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(polycyclic aromatic hydrocarbons, 以下PAHs)には発癌性, 変異原性, 内分泌攪乱性, 生物蓄積性を指摘されるものがあり¹⁾, ベンゾ[a]ピレンのように大気汚染防止法の優先取組物質として指定されている物質もある。PAHsは, 石油, 石炭など化石燃料の燃焼に伴って非意図的に生成することから自動車, 廃棄物焼却炉, ボイラーなど多くの排出源があり^{2,4)}, 大気^{3,7)}, 降水⁸⁾などで多くの調査事例があるが, 大気中で不安定なために^{9,10)}, PAHsの大気環境動態は不明な点が多い。

有機リン酸トリエステル類(organophosphoric acid triesters, 以下OPEs)は急性毒性は弱い部類に属するが, 発がん性, 神経毒性が指摘されているものがある¹¹⁾。プラスチックの可塑剤, 電気製品の難燃剤など幅広い用途で使用され¹²⁾, 1970年代後半から注目されている^{13,15)}。しかしながら, これまでは水環境に関連する研究が主であり, 大気環境に関連する調査事例はあるが^{16,17)}, 十分ではない。

PAHs, OPEsとも大気のみならず様々な環境相で検出され, 環境への排出量を考えると今後, 注目すべき物質群である。これらの健康リスク, 生態リスクを評価するために, 排出源からどの程度排出されているのか, 各環

境相の動態を把握することが重要である。PAHs, OPEsのリスク評価の構築には, 大気に関する情報が必要不可欠と考え, 本研究では取り上げることとした。調査地点として大阪府東部にある人口約50万人の東大阪市を選び, 大気及び大気降下物におけるPAHs, OPEsの測定を行った。大気における存在形態や地表への降下特性等を調べ, PAHs, OPEsの排出源, 大気環境動態について考察した。

2. 実験方法

(1) 大気調査概要及び調査方法

大気調査のサンプリングは, 近畿大学東大阪本部キャンパスの33号館屋上にある階段室の最上階(高さ約35m)で行った。周辺には平日の1日交通量が約9万台の近畿自動車道など交通量が多い主要路線がある。東大阪市内には事業所が約4000あり, 多くの中小工場が存在する。

今回の調査では2009年7月31日午前9時から8月1日午前9時, 8月25日午前9時から8月29日午前9時, 9月15日午前9時から9月19日午前9時, 11月27日午前9時から12月1日午前6時において, 石英繊維濾紙(ADVANTEC, QR-100)を取り付けたハイボリウムエアサンプラー(柴田科学,

HV-500F)を用いて採気した。サンプリング期間中はエアサンプラーを600 L/minの吸引速度で連続稼働させ、3時間毎に濾紙を交換した。交換した濾紙を順次、前処理し、大気中のPAHs, OPEsを測定した。なお、エアサンプラーにはポリウレタンフォームを取り付けていないので、主に大気浮遊粒子態を測定しているといえる。また、夏から冬にかけて調査を実施したのは、気温差があり、環境動態について考察するには適切と考えたためである。

(2) 大気降下物調査概要及び調査方法

大気降下物調査のサンプリングは、近畿大学東大阪本部キャンパスの33号館屋上(高さ約30m)において行った。非降雨時、降雨時の場合について実施した。以下、非降雨時の大気降下物を乾性降下物、降雨時の大気降下物を湿性降下物と表現する。

乾性降下物調査では2009年9月24日午後3時から9月28日午後3時、10月27日午後3時から10月30日午後3時、11月7日午後3時から11月10日午後3時、11月25日午後3時から11月28日午後3時、11月28日午後4時から12月1日午後4時の3～4日間、プラスチック製容器(縦80cm、横52cm、高さ21cm)を約1mの台の上に1～6個設置し、乾性降下物を採取した。容器内に堆積した降下物を蒸留水でよくすすぎ、テフロン瓶に集め、分析に供した。

湿性降下物調査では2009年9月12日午後2時から午後9時(7時間、総降水量20.5mm)、9月15日午前4時から午後1時(9時間、総降水量4.0mm)、9月30日午前11時から午後7時(8時間、総降水量7.0mm)、10月7日午前6時から10月8日午前10時(28時間、総降水量70.5mm)、11月17日午前2時から午後6時(16時間、総降水量22.5mm)、12月3日午前10時から午後4時(6時間、総降水量7.0mm)、12月10日午後8時から12月11日午後3時(19時間、総降水量35.5mm)において、乾性降下物調査時の使用容器を約1mの台の上に1～5個設置し、降雨中の降下物を採取した。容器内に集まった降下物をテフロン瓶に移した後、容器内を蒸留水で洗浄し、この洗浄水もテフロン瓶に入れ、分析に供した。

(3) 測定対象物質の分析方法

大気調査における分析方法について述べる。大気を吸引した後の石英繊維濾紙を16等分に切り、マイティバイアル内に置いた。これにジクロロメタンを30 mL加えて超音波抽出を40分間行った。抽出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2 mLを添加して溶媒転溶した後、GCMSで測定を行った。

次に大気降下物調査における試料の分析方法について述べる。乾性降下物、湿性降下物ともに水試料として得られる。水試料をガラス繊維濾紙(Millipore, AP40, フィルター孔径0.7 μ m)で吸引濾過し、濾液と濾紙捕集物に

分けて、それぞれに含まれるPAHs, OPEsを測定した。以下、濾液に含まれる測定対象物質を、乾性降下物では微粒子態、湿性降下物では(雨水溶存+微粒子)態と表現する。乾性降下物の微粒子態には、親水性物質の場合、粒子態からの溶出の可能性があるが、乾性降下物を水で洗浄して捕集し、ろ過するまでの時間は約10分と短く、影響は小さいと考え、ここでは微粒子態と表現する。また、濾紙捕集物に含まれる測定対象物質は乾性降下物、湿性降下物ともに粒子態と表現する。

微粒子態、(雨水溶存+微粒子)態の分析であるが、まず濾液を10 mL/minの流速で、活性化した固相カラム(Sep-Pak Plus PS-2)に加圧濃縮する。エキストラクションマニホールド(Waters)に固相カラムを取り付け、循環アスピレーター(柴田科学, WJ-20型、排気量24～30 L/min)で2時間吸引し、固相カラム内の水分を除去した。固相カラム内の測定対象物質をジクロロメタン5 mLで溶出し、溶出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2 mL添加し、溶媒転溶した後、GCMSで測定を行った。粒子態の分析であるが、まず濾紙捕集物を暗所に1日放置して、自然乾燥させる。乾燥させた濾紙をマイティバイアル内に置き、これにジクロロメタンを30 mL加えて超音波抽出を40分間行った。抽出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2 mLを添加して溶媒転溶した後、GCMSで測定を行った。

GCMSに関してであるが、装置は5975B inert XL E/CI MSD (Agilent Technologies)を、キャピラリーカラムはHP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)を用いた。注入口温度は250 $^{\circ}$ C、注入方法はスプリットレス、注入量は2 μ L、カラム昇温条件は50 $^{\circ}$ C(1.5 min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 290 $^{\circ}$ C(11 min)、キャリアーガスはヘリウム、インターフェース温度230 $^{\circ}$ Cの条件で表-1に示す5種類のPAHsと7種類のOPEsの測定を行った。1980年前後に環境汚染が指摘された頃から測定事例がある代表的なPAHs

表-1 本研究における測定対象物質

	略記号	水溶解度 [mg/L]	logKow
多環芳香族炭化水素類(5種類)			
フルオランテン	FL	0.26	5.16
ベンゾ[a]ピレン	BaP	0.00162	6.13
ベンゾ[b]フルオランテン	BbF	0.0015	5.78
ベンゾ[k]フルオランテン	BkF	0.00080	6.11
ベンゾ[ghi]ペリレン	BghiP	0.00026	6.63
有機リン酸トリエステル類(7種類)			
リン酸トリエチル	TEP	500000	0.80
リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	TEHP	0.6	4.23
リン酸トリス(2-クロロエチル)	TCEP	7000	1.44
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	TDCPP	7.0	3.65
リン酸トリフェニル	TPP	1.9	4.59
リン酸トリブトキシエチル	TBXP	1100	3.75
リン酸ブチル	TBP	280	4.00

* 略記号は以下の図表で用いる。

** 物性定数は参考文献(18),(19)から収集した。

表-2 大気調査における多環芳香族炭化水素類の測定結果

	7/31AM9～8/4AM9 気温23.4～32.9℃			8/25AM9～8/29AM9 気温21.6～31.8℃			9/15AM9～9/19AM9 気温20.0～29.0℃			11/27AM9～12/1AM6 気温8.0～20.5℃		
	濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度	
FL	0.21 (0.076-1.1)	31/31		0.21 (0.061-1.0)	30/30		0.21 (0.12-0.67)	30/30		0.64 (0.34-1.8)	31/31	
BaP	0.13 (0.024-1.6)	27/31		0.11 (0.039-0.88)	24/30		0.10 (0.040-0.50)	28/30		0.48 (0.10-6.8)	31/31	
BbF	0.18 (0.055-1.6)	30/31		0.16 (0.038-0.73)	26/30		0.18 (0.059-0.64)	29/30		0.56 (0.17-3.8)	31/31	
BkF	0.11 (0.033-1.9)	21/31		0.14 (0.057-0.97)	10/30		0.070 (0.049-0.13)	4/30		0.78 (0.51-1.3)	4/31	
BghiP	0.035 (0.012-0.43)	30/31		0.19 (0.044-0.89)	30/30		0.17 (0.060-1.0)	29/30		0.75 (0.17-7.8)	31/31	
ΣSPAHS	0.67 (0.19-6.7)	31/31		0.74 (0.17-4.5)	30/30		0.70 (0.28-2.6)	30/30		2.9 (0.78-20)	31/31	

* 濃度は検出されたデータにおける中央値(最小値-最大値)を示す。

** ΣSPAHSはNDのデータを0として算出した。

を5物質、OPEsを7物質選定した^{20,21}。各物質において代表的な質量数を3つ選び、定性評価に用い、また一番感度の大きい質量数で絶対検量線法により定量評価を行った。なお、各物質の検出下限値であるが、GC/MSのクロマトグラムにおけるSN比の3倍値から算出した。また、本研究の前処理過程における回収率であるが、TEPは75%、その他の物質は85～110%であった。変動係数(N=5)は5～15%であった。

3. 結果及び考察

(1) 大気調査における多環芳香族炭化水素類

大気調査におけるPAHsの測定結果を表-2に示す。検出下限値はGC/MSの調整状況により調査毎に若干の差が生じたが、最小のフルオランテン(FL)で0.002 ng/m³程度、最大のベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)で0.01 ng/m³程度である。

今回、測定対象としたPAHsはすべて検出された。ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)の検出率は30%程度であったが、その他のPAHsは90%以上と高い検出率であった。検出濃度の中央値が最も高かったのはFLの0.27 ng/m³で、その濃度範囲は0.061～1.8 ng/m³であった。その他のPAHsも同じオーダーの値であり、1999年に環境省により実施された全国12地点のPAHs調査結果²³と同程度となった。

各PAHs濃度の相関係数を、検出下限値未満のデータは除外し、算出した。検出されたすべてのPAHs間の相関係数は0.454～0.971となり、有意な相関関係(p<0.05)が認められた。特にBaP、BbF、BghiPの間の相関係数は0.94以上と高く、主たる排出源が同じで大気由来で排出されていると考えられる。FL、BkFはその他のPAHs間と比較すると相関係数が低かった。FLは11月27日から12月1日の測定データの相関係数のみが低かった。気温によるFLの気相態と大気浮遊粒子状態との比率の違いが影響を及ぼしている可能性もあると考え、FLと大気浮遊粒子状物質及び気温の関係を調べたが、相関係数は低かった。11月27日から12月1日にFLとその他のPAHs間の相関係数が低くなったのは、この時期において他の排出源からのFLの排出量が多くなったことによる可能性があ

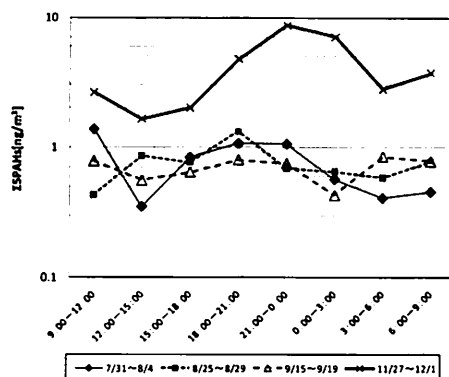


図-1 各時間帯におけるΣSPAHS

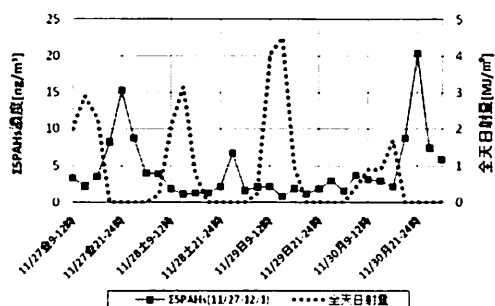


図-2 ΣSPAHSと全日射量の経時変化

る。一方、BkFについては全てのサンプル期間で相関係数が低く、BkFの検出率が30%程度と他のPAHsより低かったことによると推察される。

それぞれの調査期間における各時間帯の5種類のPAHsの総濃度(ΣSPAHS)を図-1に示す。各調査ともに4日間のデータがあり、例えば9:00～12:00のプロットは4つのデータの中央値である。各調査ともに18:00～21:00の時間帯にΣSPAHSが高くなる傾向があった。調査地点周辺の主幹道路の交通量を調べると15:00～18:00に最も高く(平日の近畿自動車道の場合、約16000台)、この影響を受けている可能性がある。また、11月27日から12月1日の調査では21:00～0:00において最も高かった。気温が低い時期の調査であったために家庭等での暖房使用や大気の流れが安定する逆転層形成の影響等が原因と推察される。

表-3 大気調査における有機リン酸トリエステル類の測定結果

	7/31AM9~8/4AM9 気温23.4~32.9℃			8/25AM9~8/29AM9 気温21.6~31.8℃			9/15AM9~9/19AM9 気温20.0~29.0℃			11/27AM9~12/1AM6 気温8.0~20.5℃		
	濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度		濃度[ng/m ³]	検出頻度	
TEP	0.75 (0.45-1.7)	31/31		0.69 (0.53-1.5)	30/30		1.5 (1.1-3.6)	30/30		2.2 (1.3-3.5)	31/31	
TEHP	0.68 (0.29-1.5)	31/31		0.17 (0.091-0.55)	29/30		0.10 (0.058-0.24)	29/30		0.16 (0.069-0.77)	31/31	
TCEP	5.8 (2.6-9.7)	31/31		6.7 (3.2-8.6)	30/30		6.9 (2.2-15)	29/30		3.5 (0.61-17)	31/31	
TDCEP	0.30 (0.13-2.5)	31/31		0.18 (0.073-0.78)	30/30		0.12 (0.062-0.24)	18/30		0.33 (0.11-0.72)	29/31	
TPP	0.82 (0.38-2.1)	31/31		0.93 (0.33-1.3)	30/30		0.66 (0.21-1.2)	30/30		0.47 (0.088-1.6)	31/31	
TBXP	23 (0.91-52)	31/31		36 (3.8-45)	30/30		30 (3.2-57)	30/30		19 (3.0-69)	30/31	
TBP	6.1 (1.9-12)	31/31		7.6 (3.8-29)	30/30		4.4 (0.90-7.6)	30/30		5.2 (0.70-37)	31/31	

* 濃度は検出されたデータにおける中央値 (最小値-最大値) を示す。

次に11月調査におけるΣ5PAHsと全天日射量の経時変化を図-2に示す。総濃度を算出するにあたって、検出下限値未満データは0とした。全天日射量は気象庁で公開されているデータ(大阪市)を用いた²⁴⁾。本研究の調査地点と気象庁の大阪市調査地点は直線で約8km離れているが、ともに大阪平野の中央部に位置するので、比較することとした。この図から明かなように全天日射量が上昇するとΣ5PAHsが減少している。他の月の調査においても概ね同様な傾向が観察された。PAHsは太陽下で他の物質に変換することが確認されており^{9),10)}、本研究の結果においても分解や他の物質への変換により濃度が減少した可能性も考えられる。

(2) 大気調査における有機リン酸トリエステル類

大気調査におけるOPEsの測定結果を表-3に示す。検出下限値は、最小のリン酸トリブチル(TBP)で0.002 ng/m³程度、最大のリン酸トリブトキシエチル(TBXP)で0.02 ng/m³程度である。

今回、測定対象としたOPEsはすべて検出され、検出率は85%以上であった。検出濃度の中央値が最も高かったのはTBXPの27 ng/m³で、その濃度範囲は0.91~91 ng/m³であった。PAHsと異なり、物質間の濃度差が大きく、TBXPとTEHPには2オーダー以上の差があった。また、OPEsの濃度はPAHsよりも1~3オーダー程度高かった。

各OPEs濃度の相関係数を、検出下限値未満のデータは除外し、算出した。各回の調査、全測定期間ともに有意な相関関係(p<0.05)であったのはTBXPとTCEPのみであった。他のOPEsの組み合わせについては、各回の調査毎では有意な相関関係が認められる場合もあったが、概して相関係数が低かった。今回、測定対象としているOPEsは様々なプラスチック製品で溶媒、可塑剤、難燃剤等として使用されている。排出源が広範囲で、排出量にも変化があるために、各OPEsの相関係数は低くなったと推察される。

各OPEsの濃度と全天日射量の経時変化を調べてみたが、PAHsの場合と同様に全天日射量が増加すると各OPEsの濃度が減少する傾向が観察された。OPEsについても紫外線により分解することが報告されており²⁵⁾、そ

表-4 非降雨時における測定対象物質の面積降下量の範囲及び検出頻度

	微粒子態		粒子態		(微粒子+粒子)態	
	濃度[ng/m ² /d]	検出頻度	濃度[ng/m ² /d]	検出頻度	濃度[ng/m ² /d]	検出頻度
多環芳族炭化水素類						
FL	2.8 (2.3-6.0)	7/15	29 (5.5-67)	15/15	30 (5.5-71)	15/15
BaP	ND	0/15	8.0 (5.1-14)	13/15	8.0 (5.1-14)	13/15
BbF	ND	0/15	12 (8.8-16)	14/15	12 (8.8-16)	14/15
BkF	ND	0/15	8.9 (5.6-19)	9/15	8.9 (5.6-19)	9/15
BghiP	ND	0/15	39 (16-49)	15/15	39 (16-49)	15/15
有機リン酸トリエステル類						
TEP	24 (4.7-35)	15/15	3.3 (1.7-6.5)	14/15	27 (8.2-39)	15/15
TEHP	1.1 (0.020-6.6)	13/15	5.0 (3.6-14)	15/15	6.8 (4.2-15)	15/15
TCEP	99 (86-140)	7/15	ND	0/15	99 (86-110)	7/15
TDCEP	9.5 (5.3-26)	11/15	ND	0/15	9.5 (5.3-26)	11/15
TPP	11 (7.2-17)	15/15	ND	0/15	11 (7.2-17)	15/15
TBXP	280 (160-500)	15/15	74 (38-220)	13/15	370 (180-570)	15/15
TBP	30 (0.18-420)	10/15	3.4 (0.77-220)	14/15	28 (2.1-430)	15/15

* 検出されたデータにおける中央値 (最小値-最大値) を示す。

** (微粒子+粒子)態はNDのデータを0として算出した。

のために本研究の結果においても濃度が減少した可能性も考えられる。また、それぞれの調査期間における各時間帯のOPEs濃度を調べたが、明瞭な傾向は観察されなかった。

(3) 乾性降下物調査

非降雨時における測定対象物質の面積降下量の範囲及び検出頻度を表-4に示す。面積降下量とは1日1平方メートル当たりの降下量を意味する。検出下限値はGC/MSの調整状況により若干の差が生じたが、最小のフルオランテン(FL)で0.1 ng/m²/d程度、最大のリン酸トリブトキシエチル(TBXP)で1 ng/m²/d程度である。9月24日~28日の調査は2検体、10月27日~30日の調査は6検体、11月7日~10日の調査は1検体、11月25日~28日の調査は3検体、11月28日~12月1日の調査は3検体で、合計15検体の結果をまとめたものである。

微粒子態では、PAHsはFLのみの検出、OPEsは7種類すべてが検出された。FLの検出率は46%(7/15)で、面積降下量の中央値及び範囲は2.8 ng/m²/d、2.3~6.0 ng/m²/dであった。微粒子態OPEsの検出率はすべて46%を上回り、面積降下量の中央値が最も高いのはTBXPの280 ng/m²/dで、その範囲は160~500 ng/m²/dであった。

粒子態では5種類すべてのPAHsと4種類のOPEsが検出された。粒子態PAHsではベンゾ[k]フルオランテン(BkF)の検出率は60%(9/15)であったが、FL、ベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)はすべての試料において検出された。面積降下量の中央値が最も高かったのはBghiPの39 ng/m²/dで、その範囲は16~49 ng/m²/dであった。その他のPAHsも同程

度のオーダーとなった。検体数が少ないので参考であるが、各PAHs間の相関係数を調べた。10の組み合わせのうち、5の組み合わせで有意な相関関係($p<0.05$)があり、相関係数が0.80を超えるものもあった。粒子態OPEsであるが、検出された物質については検出率が高かった。面積降下量の中央値が最も高かったのはTBXPの74 ng/m²/dで、範囲は38~220 ng/m²/dであった。その他の3種類のOPEsの粒子態降下量の中央値は3.3~5.0 ng/m²/dであった。

表-4から明らかなように非降雨時の場合、本研究測定対象のPAHsは主に粒子態で、OPEsは微粒子態で存在している。PAHsは自動車、廃棄物焼却炉、ボイラーなどの燃焼施設等から排出され、粒子に付着した状態で大気に放出される。そのために道路堆積物からの検出事例が報告されているが^{26,27}、本研究の結果からも粒子態で存在していることが確認できた。OPEsには様々な汚染源があることから汚染源を特定することは難しいが、大気汚染関連の研究として住宅、オフィスビルの室内空気から検出される事例がある¹⁷。OPEsは床、壁などの内装から揮発あるいは粉塵に吸着して大気に移行する可能性が指摘されている。本研究では微粒子態と表現したが、気相態も含まれている可能性があり、住宅の内装から揮発あるいは粉塵に吸着して大気に移行するという大気汚染プロセスの存在を本研究結果は示唆しているといえる。

なお、参考までに測定対象物質の粒子態濃度であるが、濃度の中央値が最も高かったのはPAHsではBghiPの4200 ng/gで、OPEsではTBXPの8000 ng/gであった。PAHsの方が1000 ng/gを上回る物質が多かった。

(4) 湿性降下物調査の結果及び考察

湿性降下物における測定対象物質の面積降下量を表-5に示す。9月12日と9月15日の調査は1検体、9月30日の調査は4検体、10月7日の調査は1検体、11月17日と12月3日の調査は3検体、12月10日の調査は5検体で、合計18検体の結果をまとめたものである。

(雨水溶存+微粒子)態では、4種類のPAHs及び7種類すべてのOPEsが検出された。PAHsではFLがほぼすべての検体で検出され、乾性降下物の微粒子態に比べて検出頻度が高かった。FLの面積降下量の中央値は270 ng/m²/d、範囲は86~720 ng/m²/dであった。(雨水溶存+微粒子)態

OPEsの検出率はすべて38%(7/18)を上回り、面積降下量の中央値が最も高いのはリン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)の8000 ng/m²/dで、その範囲は6800~200,000 ng/m²/dであった。その他の(雨水溶存+微粒子)態OPEsの中央値は120~2800 ng/m²/dであった。検体数が少ないので参考であるが、各OPEs間の相関係数を調べた。21の組み合わせのうち、14の組み合わせで有意な相関関係($p<0.05$)があった。

粒子態では5種類すべてのPAHsと5種類のOPEsが検出された。湿性降下物における粒子態PAHsは、乾性降下物に比して、検出頻度が低かった。複数回検出された物質の中で面積降下量の中央値が最も高かったのはベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)の710 ng/m²/dで、その範囲は400~4800 ng/m²/dであった。粒子態OPEsであるが、乾性降下物において検出された物質の検出率が高かった。面積降下量の中央値が最も高かったのは乾性降下物と同様にTBXPで、その値は1900 ng/m²/dで、範囲は1500~31,000 ng/m²/dであった。(雨水溶存+微粒子)態及び粒子態ともに各物質の面積降下量は大きく、乾性降下物の場合の5~100倍程度となった。

湿性降下物における測定対象物質の濃度結果を表-6に示す。(雨水溶存+微粒子)態では、FLの検出濃度の中央値が12 ng/L、OPEsの中央値は3.5~380 ng/Lであった。粒子態で、濃度の中央値が最も高かったのはPAHsではBghiPの25 ng/Lで、OPEsではTBXPの43 ng/Lであった。

乾性降下物における微粒子態と粒子態の比率と湿性降下物における(雨水溶存+微粒子)態と粒子態の比率を比べると、フルオランテンのように大きな差異を生じる物質があった。フルオランテンの乾性降下物における微粒子態と粒子態の比率の中央値は92%で、湿性降下物における(雨水溶存+微粒子)態と粒子態の比率の中央値は30%であった。そこで測定対象物質の水溶解度と(雨水溶存+微粒子)態の関係を調べることとした。その結果を図-3に示す。黒色のプロットはFLとOPEsで、複数回検出されているので、検出濃度の中央値をプロットしている。白色のプロットはFL以外で検出されたPAHsで1回検

表-6 湿性降下物における測定対象物質の検出濃度範囲及び頻度

	(雨水溶存+微粒子)態		粒子態		(雨水溶存+微粒子+粒子)態	
	濃度[ng/L]		濃度[ng/L]		濃度[ng/L]	
多環芳香族炭化水素類						
FL	12	(3.0-26)	3.9	(1.4-56)	17	(3.0-81)
BaP	ND		12	(11-15)	12	(11-15)
BbF	9.0		15	(11-40)	15	(11-49)
BkF	13		84		97	
BghiP	14		25	(19-230)	25	(19-240)
有機リン酸トリエステル類						
TEP	93	(17-710)	4.6	(1.8-30)	100	(17-740)
TEHP	3.5	(1.5-12)	6.1	(1.4-37)	11	(2.8-45)
TCEP	380	(140-2900)	ND		380	(140-2900)
TDCPP	27	(8.0-410)	ND		27	(8.0-410)
TBP	31	(8.2-110)	22		31	(8.2-140)
TBXP	110	(33-5700)	43	(34-440)	120	(33-6200)
TBP	110	(13-2700)	4.6	(1.4-81)	76	(3.3-2700)

* 検出されたデータにおける中央値(最小値-最大値)を示す。

** (雨水溶存+微粒子+粒子)態は1NDのデータを0として算出した。

表-5 降下物における測定対象物質の面積降下量の範囲及び検出頻度

	(雨水溶存+微粒子)態		粒子態		(雨水溶存+微粒子+粒子)態	
	濃度[ng/m ² /d]	検出率	濃度[ng/m ² /d]	検出率	濃度[ng/m ² /d]	検出率
多環芳香族炭化水素類						
FL	270 (86-720)	17/18	120 (76-1600)	15/18	590 (100-2300)	18/18
BaP	ND	0/18	340 (320-1100)	4/18	340 (320-1100)	4/18
BbF	190	1/18	420 (400-830)	5/18	420 (400-1000)	5/18
BkF	270	1/18	1800	1/18	2000	1/18
BghiP	300	1/18	710 (400-4800)	8/18	710 (400-5100)	8/18
有機リン酸トリエステル類						
TEP	2700 (350-32,000)	18/18	140 (50-1700)	15/18	2800 (760-34,000)	18/18
TEHP	120 (70-850)	18/18	360 (30-960)	15/18	390 (95-1200)	18/18
TCEP	8000 (6800-200,000)	7/18	ND	0/18	8000 (6800-200,000)	7/18
TDCPP	540 (380-29,000)	7/18	ND	0/18	540 (380-29,000)	7/18
TBP	710 (370-8000)	10/18	1500	1/18	710 (370-9500)	10/18
TBXP	2800 (1100-400,000)	18/18	1900 (1500-31,000)	6/18	4200 (1100-430,000)	18/18
TBP	2400 (440-56,000)	18/18	120 (64-4200)	15/18	2000 (93-57,000)	18/18

* 検出されたデータにおける中央値(最小値-最大値)を示す。

** (雨水溶存+微粒子+粒子)態は1NDのデータを0として算出した。

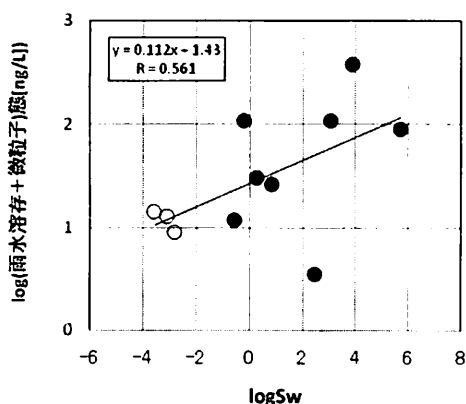


図-3 水溶解度と(雨水溶存+微粒子)態の関係

(●: FLとOPEs, ○: FL以外で検出されたPAHs)

出されているので、その濃度値をプロットしている。この図から明らかに水溶解度が高い物質で(雨水溶存+微粒子)態濃度が高くなる傾向があった。大気中に浮遊している水溶解度の高いPAHs, OPEsは雨が地表に到達する間に溶解し、降下すると推察される。

4. 結論

本研究では、大気及び大気降下物に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)、有機リン酸トリエステル類(OPEs)の汚染実態を調査し、その特性について考察を行った。本研究で得られた主な結論をまとめると以下になる。

- (1) 大気調査では、測定対象とした5種類すべてのPAHsが検出された。検出濃度の中央値が最も高かったのはフルオランテン(FL)の0.27 ng/m³で、その濃度範囲は0.061~1.8 ng/m³であった。検出されたすべてのPAHsの濃度間に有意な相関関係($p < 0.05$)が認められた。5種類のPAHsの総濃度($\Sigma 5\text{PAHs}$)は18:00~21:00の時間帯に高く、PAHs濃度は交通量の大小に影響を受けている可能性がある。また、全天日射量が上昇するとPAHsは減少する傾向が観察された。
- (2) 大気調査では、測定対象とした7種類すべてのOPEsが検出された。検出濃度の中央値が最も高かったのはリン酸トリブトキシエチル(TBXP)の27 ng/m³で、その濃度範囲は0.91~91 ng/m³であった。PAHsと異なり、物質間の濃度差が大きく、ほとんど有意な相関関係が認められなかった。全天日射量が上昇するとOPEsは減少する傾向が観察された。
- (3) 乾性降下物調査では微粒子態と粒子態に分けて測定した。微粒子態ではPAHsはFLのみ検出、OPEsは7種類すべてが検出された。面積降下量の中央値が最も高かったのはTBXPの280 ng/m²/dで、範囲は160~500

ng/m²/dであった。粒子態では5種類すべてのPAHsと4種類のOPEsが検出された。面積降下量の中央値が最も高かったのはTBXPの74 ng/m²/dで、範囲は38~220 ng/m²/dであった。測定対象のPAHsは主に粒子態で、OPEsは微粒子態で存在することが明らかになった。

- (4) 湿性降下物調査では、(雨水溶存+微粒子)態と粒子態に分けて測定した。(雨水溶存+微粒子)態では、4種類のPAHs及び7種類すべてのOPEsが検出された。面積降下量の中央値が最も高いのはリン酸トリス(2-クロロエチル)の8000 ng/m²/dで、その範囲は6800~200,000 ng/m²/dであった。粒子態では5種類すべてのPAHsと5種類のOPEsが検出された。面積降下量の中央値が最も高かったのは乾性降下物と同様にTBXPで、その値は1900 ng/m²/dで、範囲は1500~31,000 ng/m²/dであった。降雨時の面積降下量は非降雨時に比べると5~100倍程度であった。水溶解度が高い物質で(雨水溶存+微粒子)態濃度が高くなる傾向があった。

謝辞：試料分析の際には近畿大学理工学部社会環境工学科環境衛生工学研究室卒業生の岡本淳史氏、細見僚氏、松本未依氏、山本有記氏の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) IARC (International Agency for Research on Cancer) : IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, <http://monographs.iarc.fr>
- 2) 吉岡秀俊, 秋山薫, 鎌滝裕輝, 辰市祐久, 北村清明, 上野広行, 岩崎好陽: 固定発生源から排出される多環芳香族炭化水素の測定, 東京都環境科学研究所年報, pp.155-161, 1998.
- 3) H. Yang, L. Hsieh, H. Liu, and H. Mi : Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from motorcycles, *Atmos. Environ.*, Vol.39, pp.17-25, 2005.
- 4) S. Sachra and A. D. Wheatley : Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from clinical waste incineration, *Chemosphere*, Vol.66, pp.2177-2184, 2007.
- 5) 久保隆, 小野敏路, 浦野紘平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, Vol.37, No.2, pp.131-140, 2002.
- 6) E. Menichini, N. Iacovella, F. Monfredini, and L. Turrio-Baldassari : Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome, *Chemosphere*, Vol.69, pp.422-434, 2007.
- 7) H. Sharma, V. K. Jain, and Z. H. Khan : Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi, *Chemosphere*, Vol.66, pp.302-310, 2007.
- 8) 大浦孝祐, 村山等, 家合浩明, 狩野直樹, 今泉洋: 大気・降水中に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定とその挙動, 環境化学, Vol.17, No.2, pp.205-216, 2007.

- 9) Z. Fan, R. M. Kamens, J. Zhang, and J. Hu: Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, *Environ.Sci. Technol.*, Vol.30, No.9, pp.2821-2827, 1996.
- 10) 尾崎則篤, 竹内真也, 福島武彦, 小松登志子: 浮遊粉塵および降下粉塵中の多環芳香族炭化水素類の含有量の減少特性, 大気環境学会誌, Vol.40, No.6, pp.238-249, 2005.
- 11) 広瀬明彦: 有機リン酸トリエステル類の健康影響, 水環境学会誌, Vol.19, No.9, pp.708-712, 1996.
- 12) 中杉修身: 有機リン酸トリエステル類による水環境汚染, 水環境学会誌, Vol.19, No.9, pp.686-691, 1996.
- 13) 剣持聖志, 松永和義, 石田立夫: 各種環境汚染物質の生体への作用機構に関する研究 第5報有機リン酸トリエステル類の自然環境中における動態について, 岡山県環境保健センター年報, Vol.4, pp.103-110, 1980.
- 14) 曹慶鎮, 井上雄二郎, 平川剛, 向井徹雄, 滝本和人, 岡田光正: 黒瀬川流域におけるT C P(リン酸トリクレシル)異性体の濃度変動と汚染源, 水環境学会誌, Vol.19, No.12, pp.986-994, 1996.
- 15) 高橋保雄, 森田昌敏: 水中の有機化合物に関する研究(第3報) 水道水および水道原水中の有機塩素農薬, 有機リン農薬および有機リン酸トリエステル, 水質汚濁研究, Vol.11, No.3, pp.161-168, 1988.
- 16) 原口公子, 山下俊郎, 重森伸康: 大気中のリン酸トリエステル類の測定, 大気汚染学会誌, Vol.20, No.6, pp.407-415, 1985.
- 17) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博: 有機リン酸トリエステル類の室内及び外気濃度測定, エアロゾル研究, Vol.16, No.3, pp.209-216, 2001.
- 18) Interactive PhysProp Database Demo, <http://www.syms.com/what-we-do/databases/forms.aspx?id=386>
- 19) 国立環境研究所: WebGIS-Plus 化学物質データベース, <http://w-chemdb.nies.go.jp/>
- 20) D. K. Basu, and J. Saxena: Polynuclear aromatic hydrocarbon in selected U.S. drinking waters and their raw water sources, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.12, No.7, pp.795-798, 1978.
- 21) R. K. Sorrell, H. J. Brass, and R. Reding: A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Environment International*, Vol.4, No.3, pp.245-254, 1980.
- 22) V. W. Saeger, O. Hicks, R. G. Kakey, P. R. Michael, J. P. Misure, and E. S. Tucker: Environmental fate of selected phosphate esters, *Environ.Sci. Technol.*, Vol.13, No.7, pp.840-844, 1979.
- 23) 環境省: 平成12年度版「化学物質と環境」, <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.htm#top>
- 24) 気象庁: 気象観測データ「過去の気象データ検索」, <http://www.jma.go.jp/jma/menu/obsmenu.html>
- 25) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重住伸彦: 工場排水および生活排水中の有機リン酸エステル類の定量, 水質汚濁研究, Vol.8, No.8, pp.529-535, 1985.
- 26) 村上道夫, 中島典之, 古米弘明: 多環芳香族炭化水素類(PAHs)含有率とそのプロファイルに基づく粒径画分ごとの道路・屋根堆積塵埃の識別, 水環境学会誌, Vol.26, No.12, pp.837-842, 2003.
- 27) 和田安彦, 三浦浩之: 分布型雨天時汚濁解析モデルによる自動車排ガス由来汚染物質ベンゾ(a)ピレンの自動車道での堆積・流出挙動解析, 水環境学会誌, Vol.30, No.5, pp.257-265, 2007.

(2011.5.30 受付)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organophosphoric Triesters in Air and Atmospheric Deposition

Haruki SHIMAZU¹

¹School of Science and Technology, Kinki University

This paper reports on five polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and seven organophosphoric triesters in the atmosphere of Kinki University campus of Higashiosaka, Japan. All of the PAHs and OPEs were detected in the air and atmospheric deposition. PAH and OPE concentrations in the air ranged from 0.012 to 7.8 ng/m³ and from 0.058 to 69 ng/m³. PAH and OPE surface loadings for non-rainfall time were 5.1-71 ng/m²/d and 2.1-570 ng/m²/d, respectively. The PAHs were mainly contained in the coarse particulate matter; particle diameter >1.0 μm. The OPEs were mainly contained in the fine particulate matter; particle diameter <1.0 μm or gas phase. The surface loadings for rainfall time represented around 5-100 times higher than them for non-rainfall time. The trends of PAH and OPE pattern in wet deposition were similar in the case of dry deposition. The relationship between the water solubilities and the total concentrations in a rain water and a fine particulate matter for PAHs and OPEs was investigated. The concentrations tend to increase with the water solubilities. This trend may indicate that hydrophilic chemicals dissolve in a rain water during fall to the ground.