

## ウラジオストク, 富山及び金沢における大気中多環芳香族炭化水素の比較

唐 寧<sup>1</sup>・小 操 征 司<sup>1</sup>・渡 辺 有 梨<sup>1</sup>・田 畑 勝 弘<sup>2</sup>・Vasiliy F. MISHUKOV<sup>3</sup>・  
Valentine SERGINEKO<sup>3</sup>・鳥 羽 陽<sup>1</sup>・木 津 良 一<sup>1</sup>・早 川 和 一<sup>1</sup>

(2001年8月31日受付, Received August 31, 2001)

(2001年10月16日受理, Accepted October 16, 2001)

### Comparison of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vladivostok, Toyama and Kanazawa

Ning TANG<sup>1</sup>, Masashi OGURI<sup>1</sup>, Yuri WATANABE<sup>1</sup>, Masahiro TABATA<sup>2</sup>,  
Vasiliy F. MISHUKOV<sup>3</sup>, Valentine SERGINEKO<sup>3</sup>,  
Akira TORIBA<sup>1</sup>, Ryouichi KIZU<sup>1</sup> and Kazuichi HAYAKAWA<sup>1</sup>

#### Abstract

Airborne particulates were collected simultaneously at Vladivostok (V-1; light traffic density site, V-2; heavy traffic density site), Kanazawa (K-1; light traffic density site, K-2; heavy traffic density site) and Toyama (T-1; light traffic density site) in four seasons in 1999, and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined by HPLC with fluorescence detection. The concentrations of PAHs were 1.51~4.09ng/m<sup>3</sup> at V-1, 1.64~4.64ng/m<sup>3</sup> at V-2, 0.05~0.21ng/m<sup>3</sup> at K-1, 0.23~0.73ng/m<sup>3</sup> at K-2 and 0.1~0.31ng/m<sup>3</sup> at T-1. As the main contributor of the atmospheric PAHs in Kanazawa, automobiles have been considered. The concentrations of PAHs were higher at the heavy traffic density site than that at the light traffic density site in both Kanazawa and Vladivostok. However, the difference in traffic volume at two sites in Vladivostok did not have so significant effect on the concentrations of PAHs as did a difference at two sites in Kanazawa. The highest concentrations of PAHs were observed in winter in Kanazawa and Toyama but in autumn in Vladivostok. The concentration ratios of atmospheric PAHs to benzo [*a*] pyrene were similar at V-1 and V-2, but different at K-1, K-2 and T-1. These results suggested sources other than traffic also contributed to PAHs in Vladivostok.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon, mutagenicity, carcinogenicity, airborne particulate.

<sup>1</sup>金沢大学薬学部衛生化学研究室: 〒920-0934 金沢市宝町13-1 (Laboratory of Hygienic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, 13-1, Takara-machi, Kanazawa 920-0934, Japan)

<sup>2</sup>富山工業高等専門学校環境材料工学科: 〒939-8630 富山市本郷町13番地 (Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, Hongo-mati 13-banti, Toyama 939-8630, Japan)

<sup>3</sup>ロシア科学アカデミー極東支部: ロシア 690600 ウラジオストク市スベルタンスカヤ通50 (Far Eastern Branch of Russian Academy of Science 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia)

## 1. はじめに

多環芳香族炭化水素 (PAH) は主に石炭、石油などの化石燃料の不完全燃焼に由来して発生し、自動車排ガス<sup>1-5)</sup>、焼却炉<sup>6)</sup>、カーボンブラック<sup>7)</sup>、たばこ煙<sup>8)</sup>、木材の燃焼<sup>9)</sup> などから検出されている。PAH の中に発がん性/変異原性を示すものが多く<sup>10-13)</sup>、ヒトの健康に影響を及ぼすことが懸念されている。特に PAH の多くは微粒子 (PM 2.5) 上に付着して浮遊しているため、呼吸器疾患に強く関係していると考えられる<sup>14,15)</sup>。肺がんの一つの原因として、既に大気中ベンゾ [a] ピレン (BaP) があげられている<sup>16)</sup>。さらに近年、ディーゼル排ガス粒子が喘息の発症因子の一つであることが確認され<sup>17)</sup>、また生殖器官に影響を及ぼすことも明らかになってきた<sup>18)</sup>。

日本の都市における大気中 PAH の主な発生源は自動車、特にディーゼル車である<sup>3,4,19-22)</sup>。これは日本に代表される先進国の特徴とも言える。一方、発展途上国では産業の発展に伴って、エネルギーの消費量も急増している。これらの諸国ではエネルギー源として石油だけでなく、石炭が多量に消費されている。従って、発展途上国の都市ではこれら PAH の主要発生源だけでなく、組成や大気内挙動が先進国とは異なると考えられる。適切な大気汚染防止対策を講ずるためには、都市毎にこれらの特徴を知る必要がある。しかし、急速に工業化する環日本海域諸国の中でロシア沿海州地方の都市の大気汚染の実態は全く知られていない。

そこで本研究では、金沢と環日本海域に位置しロシア

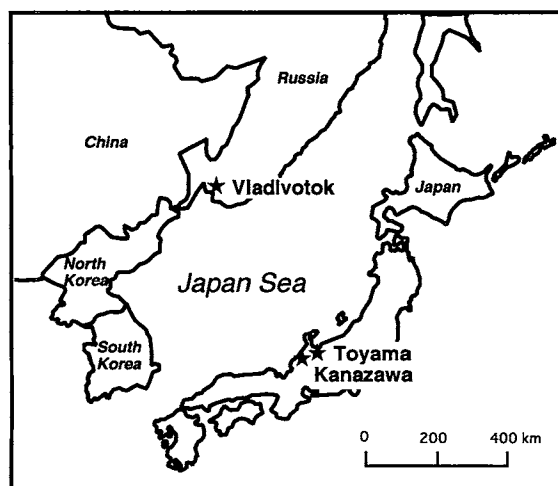


Fig. 1 Map of Pan-Japan Sea Area

極東地域最大の工業都市ウラジオストク、並びに比較対象に富山を加えて、これら3都市で同時に大気粉じんを捕集し、PAH を分析した (Fig. 1)。そしてこれらの都市の大気分析の結果を比較することにより、ウラジオストクの特徴を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験及び方法

### 2.1 試薬及び分析システム

PAH の混合標準原液 (2~6 環の 16 種 PAH を含む) はスペルコ製を用い、アセトニトリルで希釈して標準溶液を調製した。他に、エタノール、ベンゼンは残留農薬試験用を、アセトニトリルは HPLC 用をそれぞれ用いた。

分析システムは、送液ポンプ 2 台 (島津 LC-10 A)、デガッサ 1 台 (島津 DGU-14 A)、システムコントローラー 1 台 (島津 SCL-10 A)、カラムオープン 1 台 (島津 CTO-10 AS)、オートサンプラー 1 台 (島津 SIL-10 A)、蛍光検出器 1 台 (島津 RF-10 AXL) 及びインテグレーター 1 台 (島津 C-K 7 Aeplus) により構成した。

### 2.2 大気粉じん捕集地点の選定及び大気粉じんの捕集

金沢における大気中 PAH は主に自動車に由来するため<sup>3,4)</sup>、近くに PAH の発生源がないと考えられる K-1 (金沢市太陽が丘 1 丁目 11, 石川県保健環境センター屋上, 地上から約 9 m) 及び交通量の多い K-2 (金沢市藤江南 1 丁目 148, 金沢市設自動車排出ガス測定局, 地上から約 1 m) の 2 地点を捕集地点として選んだ。すなわち、K-2 の大気中 PAH は主として自動車から放出されたものであり、K-1 の大気中 PAH は都心から輸送されたものである<sup>23)</sup>。

ウラジオストクでの捕集地点はロシア科学アカデミー極東支部の協力を得て、金沢と同じように 2 地点を選定した。V-1 (ウラジオストク市バルチスカヤ通 43, 太平洋海洋研究所屋上, 地上から約 9 m) は郊外に位置し、交通量が比較的に少ない。V-2 (ウラジオストク市スペルタンスカヤ通 50, 支部本部 2 階ベランダ, 地上から約 3 m) は都心の幹線道路のそばに位置している。

富山での大気粉じんの捕集は、都心から離れた郊外に位置している T-1 (富山市本郷町 13 番地, 富山工業高等

専門学校屋上、地上から約9m)のみで行われた。T-1は水田に囲まれているが、周辺の交通量はK-2より少なく、K-1より多い。

以上の5地点にハイボリウムエアサンプラー（紀本電子株式会社 123 VL）を設置し、1999年冬（1月）から秋（11月）まで、季節ごとに1週間連続して同時に大気浮遊粉じん粒子状物質を捕集した。吸引流量は1000~1300 L/minで、捕集フィルター（パルフレックスプロダクツ 2500 QAT-UP, 8"×10"）は24時間毎に交換した。なお、回収したフィルターは分析するまで冷凍庫（-20℃）に保存した。

#### 2.4 大気粉じんの前処理及びPAHの分析

捕集フィルターから粉じん 3~4 mg を含む面積を切り取り、さらに細切した。100 mL の三角フラスコに入れ、エタノール 10 mL を加えてフィルターを湿らせた。次いでベンゼン 30 mL を加え、15 min 超音波処理を施した。抽出液をろ紙（東洋 No.6, 直径 125 mm）及びメンブランフィルター（関東 HLC-DISK 13, 直径 13 mm, 孔径 0.45 μm）で順にろ過した。残ったフィルターにエタノール 10 mL, ベンゼン 30 mL を加え、同様に抽出、

ろ過し、先の抽出液と合わせた。得られたベンゼン-エタノール抽出液をエバポレータ（東京理科器械 SB-35）で減圧乾固した。残渣をアセトニトリル 500 μL に溶解し、その一部を HPLC システムに注入した。フルオランテン（Flu）、ピレン（Pyr）、ベンゾ[a]アントラセン（BaA）、クリセン（Chr）、ベンゾ[b]フルオランテン（BbF）、ベンゾ[ghi]ペリレン（BgPe）、ベンゾ[a]ピレン（BaP）、ベンゾ[k]フルオランテン（BkF）、インデノ[1,2,3-cd]ピレン（IDP）の計9種類のPAHを定量した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 大気中 PAH の濃度

Table 1 に 5 地点における大気中 PAH 濃度を示す。それらに基づいて計算した年平均濃度及び標準偏差を Fig. 2 に示した。いずれの地点においても、定量対象とした PAH が検出された。5 地点の大気中年平均 PAH 濃度は、V-1 では 1.51~4.09 ng/m<sup>3</sup>, V-2 では 1.64~4.64 ng/m<sup>3</sup>, K-1 では 0.05~0.21 ng/m<sup>3</sup>, K-2 では 0.23~0.73 ng/m<sup>3</sup>, T-1 では 0.1~0.31 ng/m<sup>3</sup> であった。9 種の PAH の平均濃度和は V-1 (25.6 ng/m<sup>3</sup>) ≈ V

Table 1-1 Atmospheric concentrations of PAHs at V-1

Site	Date	Air volume (m <sup>3</sup> )	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BgPe	IDP	
V-1	Winter	1/28	832.1	3.07	2.89	2.09	2.19	2.98	1.24	2.49	2.99	ND
		1/29	902.2	10.62	10.21	7.66	7.69	9.16	4.37	8.63	11.10	5.53
		1/30	819.8	7.71	6.26	3.95	4.67	5.85	2.67	4.97	5.63	ND
		1/31	904.5	5.47	4.27	1.94	2.52	2.65	1.16	2.24	2.78	1.53
		2/1	1129.8	2.45	1.83	0.60	0.89	1.07	0.38	0.70	0.92	0.49
		2/2	863.5	5.56	4.60	3.12	3.61	4.59	2.23	4.47	4.93	1.87
		2/3	653.4	8.14	4.10	1.66	1.97	3.82	1.84	2.80	3.83	1.76
	Spring	4/23	668.9	1.06	1.11	0.66	0.97	2.39	1.04	1.44	2.20	1.38
		4/24	666.1	1.10	0.96	0.57	0.95	1.62	0.68	0.86	1.63	0.92
		4/25	652.5	0.84	0.78	0.94	1.49	3.18	1.47	1.86	3.56	2.01
		4/26	617.0	0.78	0.81	0.39	0.70	1.38	0.56	0.71	1.53	0.85
		4/27	677.1	2.00	1.82	0.65	1.12	1.57	0.66	0.96	1.57	0.91
		4/28	636.1	1.08	1.10	0.99	1.66	3.31	1.51	1.99	3.71	2.07
		4/29	674.3	0.73	0.71	0.28	0.57	1.10	0.45	0.48	1.12	0.65
Summer	7/29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	7/30-8/12	536.3	0.10	0.10	0.05	0.07	0.21	0.08	0.11	0.27	0.14	
Autumn	11/1	594.7	4.79	4.43	1.44	2.22	2.71	1.20	2.01	2.89	1.82	
	11/2	682.4	5.97	5.41	0.60	1.48	1.31	0.46	0.62	1.05	0.79	
	11/3	671.2	7.46	10.02	5.70	5.87	6.81	3.17	5.11	7.91	4.70	
	11/4	657.1	6.39	7.75	3.84	4.79	4.41	1.79	2.67	4.36	2.85	
	11/5	668.3	7.28	9.91	6.67	6.63	7.17	3.45	6.06	7.93	4.42	
	11/6	685.3	4.95	6.08	3.66	4.34	4.71	2.17	3.06	5.27	3.09	
	11/7	665.3	2.41	3.00	0.68	1.37	1.74	0.55	0.63	1.66	0.89	

ND : not detected

**Table 1-2 Atmospheric concentrations of PAHs at V-2**

Site	Date	Air volume (m <sup>3</sup> )	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BgPe	IDP
V-2			(ng/m <sup>3</sup> )								
Winter	1/28	698.8	9.62	8.53	5.64	6.57	7.10	3.08	6.17	9.53	5.26
	1/29	859.3	6.52	6.04	5.55	5.79	7.61	3.49	7.43	7.97	4.19
	1/30	825.4	6.59	5.68	3.79	4.77	6.19	2.75	5.21	6.45	3.18
	1/31	865.5	3.67	2.82	1.86	2.56	2.92	1.19	2.04	2.40	1.37
	2/1	835.7	3.08	2.13	1.12	1.67	2.16	0.81	1.35	2.12	0.95
	2/2	905.8	3.87	3.21	3.00	3.61	4.56	2.03	3.90	3.94	2.18
	2/3	772.3	5.10	4.33	3.69	4.81	5.76	2.55	4.79	6.20	3.10
Spring	4/23	617.5	1.05	1.07	1.06	1.81	2.53	1.05	1.34	3.19	1.76
	4/24	570.7	0.63	0.85	1.04	2.00	3.47	1.57	1.81	4.07	2.30
	4/25	578.1	0.76	0.69	1.06	1.93	2.89	1.06	1.17	3.07	1.59
	4/26	590.4	1.32	2.37	1.04	1.70	2.09	0.78	1.22	2.70	1.34
	4/27	592.9	1.90	1.90	1.85	2.71	3.77	1.51	2.58	5.85	2.44
	4/28	586.0	1.04	0.99	1.00	1.91	3.05	1.31	1.27	0.31	1.79
	4/29	578.1	0.92	0.91	0.94	1.51	2.54	1.22	1.21	2.27	1.48
Summer	7/29	570.8	0.15	0.12	0.07	0.10	0.40	0.16	0.21	0.87	0.38
	7/30	690.3	0.13	0.13	0.11	0.14	0.68	0.27	0.35	1.35	0.60
	7/31- 8/12	7020.0	0.29	0.26	0.23	0.31	1.34	0.45	0.42	1.74	0.48
Autumn	11/2	607.7	5.89	5.54	1.05	2.25	2.03	0.73	1.00	2.24	1.38
	11/3	606.2	10.36	13.33	7.08	9.05	10.79	4.30	10.09	16.30	7.52
	11/4	584.9	8.54	10.22	3.26	4.83	4.82	1.90	3.44	6.37	3.03
	11/5	598.7	9.43	11.12	6.02	7.28	7.74	3.25	6.90	10.52	4.12
	11/6	616.3	4.99	5.23	1.72	2.98	2.91	1.41	1.84	4.65	1.92
	11/7	579.8	4.70	4.81	1.07	2.27	2.45	0.89	1.21	2.62	1.19
	11/8	633.5	6.33	5.87	2.12	3.14	3.61	1.51	2.76	4.61	1.87

**Table 1-3 Atmospheric concentrations of PAHs at K-1**

Site	Date	Air volume (m <sup>3</sup> )	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BgPe	IDP
K-1			(ng/m <sup>3</sup> )								
Winter	1/26	1787.4	0.40	0.32	0.09	0.24	0.30	0.11	0.12	0.30	0.17
	1/27	1676.7	0.50	0.45	0.14	0.35	0.46	0.17	0.22	0.46	0.22
	1/28	1802.2	0.36	0.31	0.12	0.38	0.52	0.20	0.16	0.51	0.27
	1/29	1712.8	0.33	0.23	0.06	0.20	0.25	0.09	0.08	0.24	0.12
	1/30	1767.7	0.19	0.12	0.02	0.08	0.11	0.04	0.04	0.10	0.06
	1/31	1728.9	0.45	0.33	0.11	0.22	0.24	0.09	0.12	0.25	0.17
	2/1	1747.5	0.50	0.37	0.09	0.26	0.33	0.12	0.25	0.33	0.00
Spring	4/22	1730.3	0.39	0.34	0.12	0.23	0.37	0.14	0.26	0.43	0.25
	4/23	1732.7	0.09	0.08	0.03	0.06	0.11	0.04	0.06	0.13	0.07
	4/24	1707.7	0.09	0.09	0.03	0.06	0.11	0.04	0.06	0.14	0.07
	4/25	1698.1	0.04	0.04	0.01	0.02	0.05	0.01	0.02	0.05	0.03
	4/26	1714.8	0.07	0.07	0.01	0.04	0.09	0.03	0.04	0.12	0.08
	4/27	1708.8	0.06	0.06	0.02	0.05	0.13	0.04	0.04	0.16	0.00
	4/28	1742.4	0.04	0.04	0.01	0.04	0.06	0.02	0.02	0.08	0.06
Summer	7/26	1600.5	0.11	0.14	0.04	0.06	0.13	0.05	0.09	0.17	0.02
	7/27	1554.3	0.05	0.07	0.01	0.02	0.05	0.02	0.03	0.07	0.04
	7/28	1554.3	0.07	0.09	0.06	0.08	0.12	0.05	0.09	0.16	0.09
	7/29	1593.9	0.08	0.09	0.03	0.05	0.11	0.04	0.07	0.14	0.08
	7/30	1578.5	0.17	0.13	0.03	0.06	0.10	0.04	0.06	0.12	0.07
	7/31	1592.8	0.11	0.09	0.03	0.05	0.11	0.04	0.10	0.13	0.08
	8/01	1566.4	0.07	0.06	0.02	0.04	0.07	0.03	0.04	0.09	0.03
	Autumn	11/1	1762.5	0.06	0.05	0.02	0.04	0.08	0.03	0.03	0.09
11/2		1713.8	0.17	0.14	0.03	0.07	0.16	0.06	0.08	0.18	0.10
11/3		1812.5	0.08	0.08	0.03	0.05	0.13	0.04	0.05	0.14	0.07
11/4		1850.0	0.08	0.08	0.04	0.06	0.13	0.05	0.06	0.14	0.07
11/5		1803.8	0.27	0.19	0.05	0.10	0.22	0.08	0.10	0.24	0.13
11/6		1821.3	0.47	0.38	0.16	0.36	0.37	0.13	0.19	0.41	0.19
11/7		1770.0	0.30	0.27	0.09	0.16	0.28	0.10	0.17	0.34	0.16

Table 1-4 Atmospheric concentrations of PAHs at K-2

Site	Date	Air volume (m <sup>3</sup> )	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BgPe	IDP	
K-2			(ng/m <sup>3</sup> )									
Winter	1/26	1677.0	0.56	0.58	0.56	0.78	0.79	0.36	0.53	1.14	0.56	
	1/27	1716.0	0.56	0.49	0.44	0.75	0.85	0.36	0.52	1.05	0.55	
	1/28	1604.6	0.38	0.41	0.54	0.71	0.84	0.37	0.60	0.87	0.52	
	1/29	1635.5	0.44	0.46	0.35	0.58	0.64	0.26	0.32	0.69	0.37	
	1/30	1719.4	0.20	0.17	0.13	0.28	0.30	0.13	0.12	0.38	0.21	
	1/31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2/1	1751.8	0.54	0.56	0.41	0.66	0.68	0.28	0.40	0.82	0.42	
Spring	4/22	1768.6	0.44	0.49	0.31	0.50	0.72	0.29	0.53	0.94	0.85	
	4/23	1733.9	0.39	0.49	0.40	0.66	0.98	0.38	0.59	1.13	1.14	
	4/24	1832.4	0.17	0.21	0.13	0.24	0.30	0.10	0.11	0.35	0.30	
	4/25	1801.9	0.20	0.23	0.08	0.14	0.15	0.06	0.07	0.20	0.19	
	4/26	1801.9	0.20	0.17	0.13	0.28	0.30	0.13	0.12	0.38	0.21	
	4/27	1789.6	0.52	0.71	0.32	0.49	0.45	0.17	0.24	0.62	0.28	
	4/28	1789.6	0.30	0.39	0.18	0.30	0.30	0.11	0.12	0.37	0.18	
Summer	7/26	1607.2	0.26	0.32	0.16	0.26	0.37	0.13	0.23	0.53	0.24	
	7/27	1632.9	0.22	0.29	0.21	0.28	0.39	0.14	0.32	0.62	0.25	
	7/28	1601.6	0.21	0.30	0.19	0.23	0.48	0.18	0.35	0.76	0.35	
	7/29	1578.5	0.20	0.24	0.17	0.21	0.52	0.19	0.36	0.72	0.34	
	7/30	1569.6	0.20	0.24	0.18	0.22	0.48	0.18	0.36	0.65	0.30	
	7/31	1605.0	0.18	0.20	0.13	0.18	0.33	0.11	0.19	0.45	0.21	
	8/01	1625.1	0.16	0.18	0.12	0.17	0.40	0.15	0.23	0.56	0.21	
Autumn	11/1	1818.7	0.19	0.21	0.17	0.28	0.35	0.13	0.18	0.45	0.24	
	11/2	1794.8	0.26	0.29	0.25	0.38	0.51	0.30	0.36	0.00	0.34	
	11/3	1825.0	0.19	0.24	0.20	0.32	0.40	0.16	0.26	0.57	0.27	
	11/4	1746.9	0.33	0.37	0.41	0.55	0.78	0.32	0.60	1.04	0.45	
	11/5	1812.4	0.58	0.54	0.47	0.69	0.98	0.43	0.81	1.96	0.79	
	11/6	1783.5	0.59	0.50	0.44	0.66	1.24	0.44	0.87	1.37	0.59	
	11/7	1787.2	0.39	0.35	0.24	0.36	0.74	0.30	0.55	1.00	0.38	

Table 1-5 Atmospheric concentrations of PAHs at T-1

Site	Date	Air volume (m <sup>3</sup> )	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BgPe	IDP
T-1			(ng/m <sup>3</sup> )								
Winter	1/26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1/27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1/28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1/29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1/30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1/31	743.0	0.70	0.87	0.29	0.69	0.68	0.27	0.36	0.68	0.38
	2/1	806.7	1.77	2.02	0.56	1.36	1.29	0.48	0.63	1.23	0.68
Spring	4/22	1716.0	0.38	0.42	0.55	0.85	1.07	0.41	0.71	1.10	0.56
	4/23	1736.4	0.28	0.32	0.17	0.31	0.73	0.27	0.41	0.71	0.38
	4/24	1713.6	0.14	0.15	0.06	0.11	0.24	0.09	0.15	0.28	0.15
	4/25	1875.6	0.11	0.09	0.04	0.11	0.20	0.07	0.07	0.18	0.08
	4/26	1574.4	0.10	0.10	0.04	0.08	0.17	0.06	0.08	0.19	0.09
	4/27	1650.0	0.08	0.09	0.03	0.08	0.18	0.06	0.08	0.21	0.12
	4/28	1767.6	0.03	0.04	0.02	0.04	0.10	0.04	0.04	0.13	0.06
Summer	7/26	1533.3	0.14	0.15	0.04	0.08	0.15	0.06	0.10	0.18	0.11
	7/27	1525.8	0.07	0.17	0.02	0.03	0.07	0.02	0.04	0.06	0.04
	7/28	1712.4	0.07	0.37	0.03	0.04	0.10	0.04	0.07	0.13	0.08
	7/29	1723.2	0.09	0.09	0.03	0.05	0.09	0.04	0.07	0.13	0.07
	7/30	1720.8	0.08	0.07	0.02	0.05	0.08	0.03	0.06	0.10	0.05
	7/31	1718.4	0.09	0.08	0.02	0.05	0.08	0.03	0.06	0.10	0.05
	8/01	1924.8	0.07	0.06	0.02	0.04	0.05	0.02	0.04	0.07	0.02
Autumn	11/1	1601.6	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02
	11/2	1546.6	0.15	0.12	0.04	0.07	0.16	0.06	0.08	0.19	0.14
	11/3	1731.6	0.08	0.08	0.02	0.05	0.14	0.05	0.06	0.15	0.10
	11/4	1729.2	0.10	0.10	0.04	0.07	0.15	0.06	0.08	0.26	0.10
	11/5	1716.0	0.22	0.19	0.05	0.10	0.23	0.08	0.11	0.24	0.13
	11/6	1728.0	0.39	0.33	0.08	0.17	0.31	0.11	0.17	0.33	0.21
	11/7	1885.2	0.46	0.41	0.14	0.25	0.40	0.15	0.26	0.45	0.31

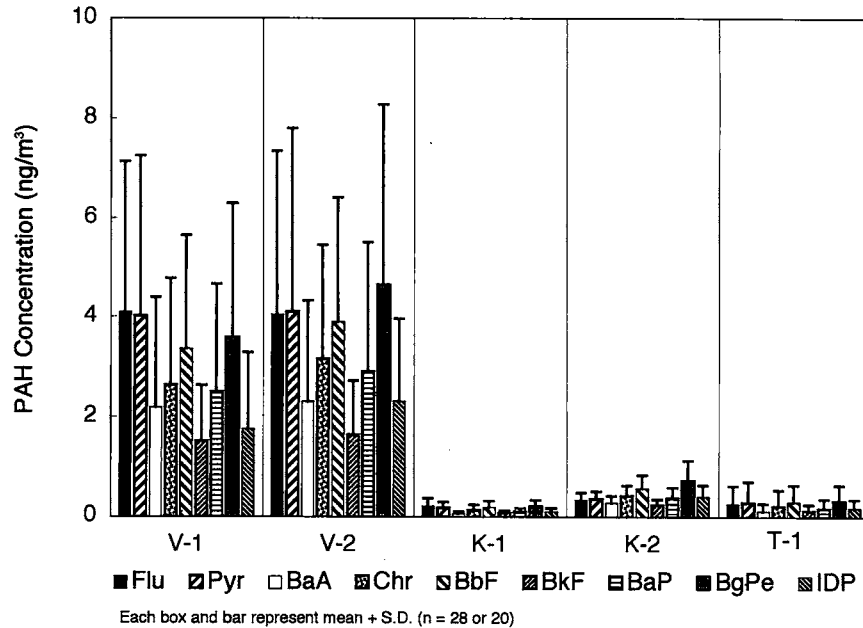


Fig. 2 Atmospheric concentrations of AHSs at five sites

-2 (28.9 ng/m<sup>3</sup>) > K-2 (3.7 ng/m<sup>3</sup>) > T-1 (1.9 ng/m<sup>3</sup>) > K-1 (1.2 ng/m<sup>3</sup>) の順で低くなり、ウラジオストクの交通量が少ない地点 (V-1) の値は金沢及び富山の交通量の少ない地点 (K-1, T-1) の値に比べて 7~21 倍高かった。また K-1 と K-2 との間には有意差 (p < 0.01) が認められたが、V-1 と V-2 の差は明確ではなかった。以上の結果より、ウラジオストクの PAH 汚染レベルは金沢及び富山に比べて高いことが分かった。

### 3.2 大気中 PAH の季節変動

Fig. 3 は Table 1 に基づいて計算した 5 地点の大気中 PAH 濃度の季節変動を示す。ウラジオストク、富山でも金沢と同様に冬高夏低の季節変動が見られた。金沢だけではなく、東京及び札幌においても、大気中 PAH 濃度は冬高夏低の季節変動を呈することが既に報告されている<sup>20,21,24</sup>。その原因として、冬では気温逆転層が形成しやすいこと、PAH の拡散がしにくいことや石油を使用する暖房から多量の PAH が発生すること、夏では環数の少ない PAH は蒸気圧が高いため、気相により多く存在することなどが考察されている。

しかし、9 種の PAH の平均濃度和は、金沢、富山では冬 > 秋であったが、ウラジオストクでは秋 > 冬であった。また、夏に対する冬及び秋の濃度比は、K-1 (3.1, 1.9)、K-2 (1.8, 1.7) に比べて、ウラジオストクは V-1 (30,

31)、V-2 (10, 11) で金沢より遙かに高かった。この濃度比の差は、ウラジオストクの大気中 PAH の主な発生源が自動車以外にあることを示唆している。即ち、ウラジオストクの冬期の高 PAH の発生源として暖房のための石炭消費の増加が大きな原因であると推測される。

### 3.3 大気中 PAH の組成

著者らは既に、金沢の都心における大気中 PAH は主に自動車に由来することを明らかにしている<sup>3,4,19,23</sup>。K-1 は都心から南東約 7 km に位置し、この地点の最頻風向は日中は北西、夜間は逆方向である。このことから、日中に都心で発生した汚染物質は K-1 に輸送されやすい。また K-1 は交通量が少なく、近くに工場などの発生源がないことから、K-1 の大気中に存在する PAH は主として都心の自動車の排出ガスから発生して輸送されてきたものと考えられる。

しかし、大気輸送中に希釈や光分解が起こるため<sup>3,6,25</sup>、PAH 組成が変化する可能性がある。発生された PAH の滞留時間を考察するための一つの指標としては BaA/Chr 比がよく用いられる<sup>26,27</sup>。その比が小さければ小さいほど滞留時間が長い。そこで、5 地点の大気中 PAH の BaA/Chr 比を計算したところ、K-1 (0.43) < K-2 (0.63) であった。また金沢の都心における過去のデータから計算した結果 (0.55) も K-1 より高かった<sup>20</sup>。T-1 は同じ

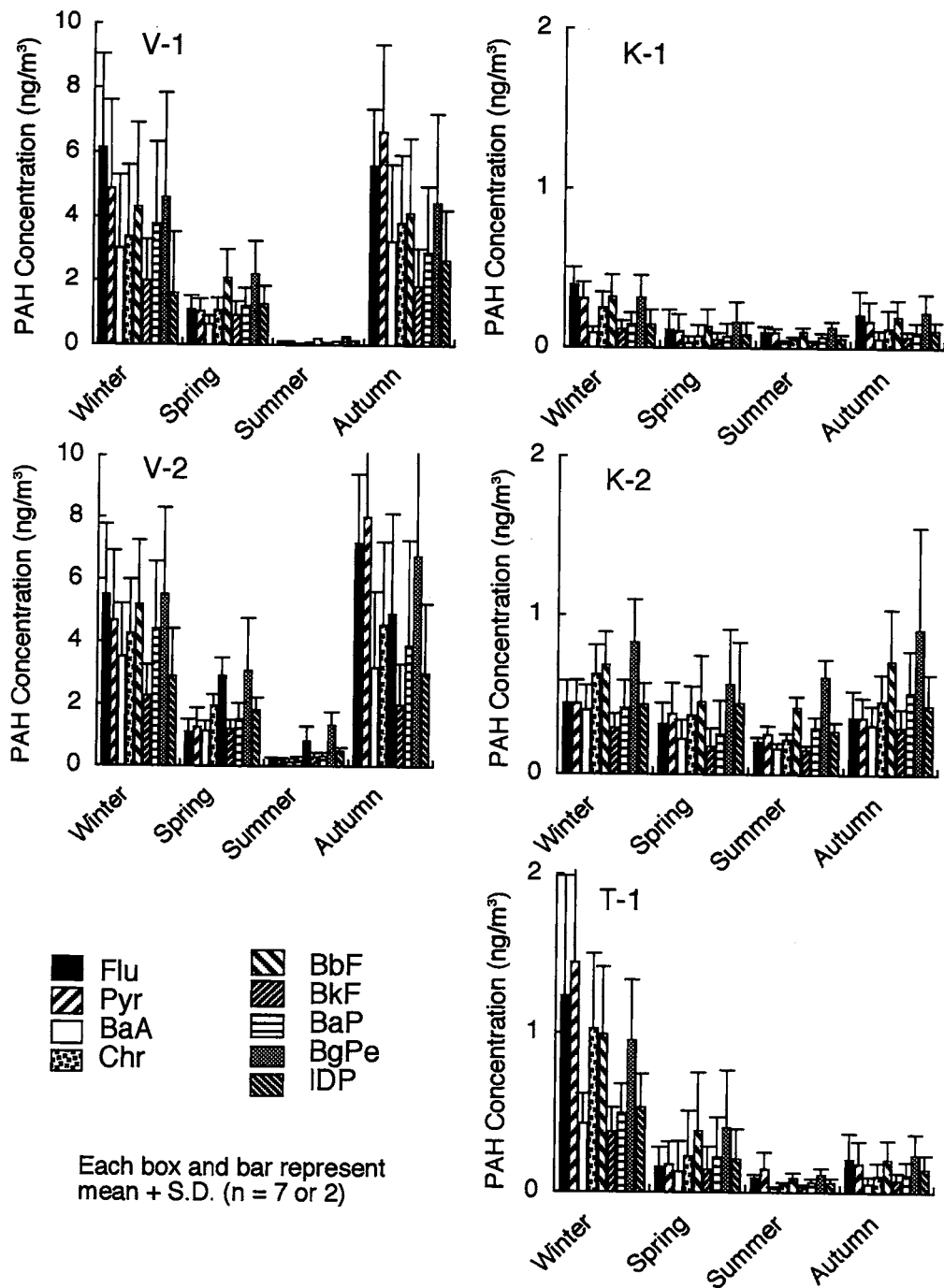


Fig. 3 Seasonal concentrations of PAHs at five sites

富山に比較対象がないが、BaA/Chr=0.49であり、K-1に近い結果が得られ、T-1の近くにPAHの発生源がないことと一致した。しかし、ウラジオストクでは、V-1 (0.83) > V-2 (0.74) で、しかも、2地点ともK-2より高かった。V-1の近くには幹線道路がないため、都市で自動車から発生したPAHが輸送されてきたとすると、V-1の高いBaA/Chr比とは矛盾する。従って、V-1でBaA/Chr比が高かったことはV-1の近くに自動車

以外のPAHの発生源があることを強く示唆する。

さらに、5地点の大気中BaP濃度に対するPAH組成比をFig. 4に示した。K-1とK-2を比較すると、Flu, Pyrだけではなく、BaA, Chr及びBbFについても組成の違いが見られた。K-1でFlu/BaP比, Pyr/BaP比が高い原因は、BaPは発生直後から主に粒子上に存在して浮遊するが、高温発生時に多量に気相中に存在するFlu, Pyrが大気輸送中に、温度が下がるため、粒子上に付着す

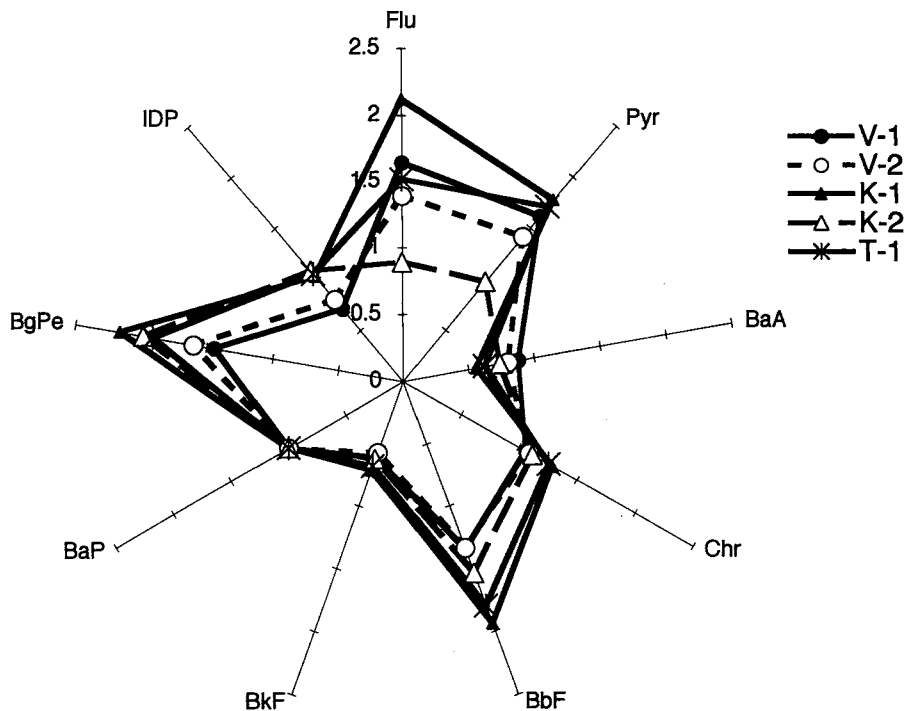


Fig. 4 Concentration ratios to BaP of each PAH at five sites

る割合が増加したためと推測される<sup>28,29</sup>。Chr 及び BbF の比から見た違いも同じ原因が考えられる。T-1 の大気中 PAH の組成は Flu を除いて K-1 に近かった。一方、Flu/BaP 比、Pyr/BaP 比は V-1 で若干高かったが、V-1 と V-2 の間には K-1 と K-2 の間ほどの組成の違いが見られなかった。また、都市間の PAH 組成を比較すると、ウラジオストクでは、Chr/BaP 比、BbF/BaP 比、BgPe/BaP 比及び IDP/BaP 比は金沢、富山より小さく、BaA/BaP 比は金沢、富山より大きく、BkF/BaP 比は金沢、富山に近い結果が得られ、パターンの違いは明かであった。

大気中 PAH は発生源の違いにより、その組成も異なることが報告されている<sup>1,9,30</sup>。日本では、それらの主な発生源は自動車、特にディーゼル車である<sup>3,5,24</sup>。これは金沢と富山の大气中 PAH の組成が似ている原因と考えられる。ウラジオストクの 2 地点の大气中 PAH の組成はよく一致し、しかも濃度にも大差がなかった。従って、ウラジオストクで見られた金沢及び富山との組成の違いは発生源の違いと考えられた。ウラジオストクではエネルギー源として石炭が多量に使用されている。特に冬期には暖房としての消費が多い上に、排煙からの脱粒子が進んでいないと考えられる。これまでウラジオストクにお

ける石炭燃焼排出物に含まれる PAH 及びその大気内挙動についての研究はほとんど発表されていない。適切な大気汚染防止対策を講ずるためには、これら発生源の解明が重要である。

## 謝 辞

大気粉じんの捕集にご協力を賜りました石川県保健環境センター、金沢市保健所の皆様に深く感謝いたします。また、本研究に支援を賜りました金沢大学日本海域研究所に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E., G., Baer, D., V. and Oyola, P. (2001) Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2288-2294.
- 2) Gratz, L. D., Bagley, S. T., Leddy, D. G., Johnson, J. H., Chiu, C. and Stommel, P. (2000) Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *J. Hazard. Mater.*, **74**, 37-46.



- 3) Hayakawa, K., Murahashi, T., Akutsu, K., Kanda, T., Tang, N., Kakimoto, H., Toriba, A. and Kizu, R. (2000) Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne and automobile exhaust particulates. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **20**, 179-190.
- 4) Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M. and Miyazaki, M. (1995) Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 928-932.
- 5) Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A. and Shibamoto, T. (2001) Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos. Environ.*, **35**, 4819-4827.
- 6) Yassaa, N. and Meklati, B., Y. (2001) Organic Aerosols in urban and waste Landfill of Algiers. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 306-311.
- 7) Tsai, P., Shieh, H., Hsieh, L. and Lee, W. (2001) The fate of PAHs in the carbon black manufacturing process. *Atmos. Environ.*, **35**, 3495-3501.
- 8) Liu, Y. J., Zhu, L. ZH. and Shen, X. Y. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 840-844.
- 9) Fine, P. M., Cass G. R. and Simoneit B. R. T. (2001) Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2665-2675.
- 10) Hayakawa, K. (2000) Chromatographic methods for carcinogenic/mutagenic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Biomed. Chromatogr.*, **14**, 397-405.
- 11) Kado, N. Y., Okamoto, R. A., Karim, J. and Kuzmicky, P. A. (2000) Airborne particle emissions from 2- and 4-stroke outboard marine engines: polycyclic aromatic hydrocarbon and bioassay analyses. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2714-2720.
- 12) De Raat, W. K., Boers, J. P., Bakker, G. L., de Meijere, F. A., Hooimeijer, A., Lohman, P. H. M., Mohn, G. R. (1994) Contribution of PAH and some of their nitrated derivatives to the mutagenicity of ambient airborne particles and coal fly ash. *Sci. Total Environ.*, **153**, 7-28.
- 13) John, L. D., William, F. B. Jr., Arthur L. L., Bruce W. P. and Charles L. C. (1996) Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res.*, **371**, 123-157.
- 14) Koganti, A., Singh, R. Ma, B. L. and Weyand, E. H. (2001) Comparative analysis of PAH: DNA adducts formed in Lung of mice exposed to neat coal tar and soils contaminated with coal tar. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2704-2709.
- 15) Tokiwa, H., Nakanishi, Y., Sera, N. Hara, N. and Inuzuka, S. (1998) Analysis of environmental carcinogens associated with the incidence of lung cancer. *Toxicol. Lett.*, **99**, 33-41.
- 16) Epstein, S. S., Fujii, K. and Asahina, S. (1979) Carcinogenicity of a composite organic extract of urban particulate atmospheric pollutants following subcutaneous injection in infant mice. *Environ. Res.*, **19**, 163-176.
- 17) Sagai, M., Furuyama, A. and Ichinose, T. (1996) Biological effects of diesel exhaust particles (DEP).III. Pathogenesis of asthma-like symptoms in mice. *Free Radical Biol. Med.*, **21**, 199-209.
- 18) 嵯峨井勝, 第 41 回大気環境学会年会講演要旨集, 平成 12 年 10 月, 浦和, p 58.
- 19) Murahashi, T., Miyazaki, M., Kakizawa, R., Yamagishi, Y., Kitamura, M. and Hayakawa, K. (1995) Diurnal concentrations of 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes, 1-nitropyrene and benzo [a] pyrene in air in downtown Kanazawa and the contribution of diesel-engine vehicles. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **41**, 328-333.
- 20) Kakimoto, H., Kitamura, M., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Kizu, R. and Hayakawa, K. (2000) Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo. *J. Health Sci.*, **46**, 5-15.
- 21) Kakimoto, H., Yokoe, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Toriba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K. (2001) Considerations of atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitropolycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic pollutants based on their interrelationships. *J. Health Sci.*, **47**, 385-393.
- 22) 川田邦人, 第 41 回大気環境学会年会講演要旨集, 平成 12 年 10 月, 浦和, p 262.
- 23) Murahashi, T., Kizu, R., Kakimoto, H., Toriba, A. and Hayakawa, K. (1999) 2-nitrofluoranthene, 1-, 2- and 4-nitropyrenes and 6-nitrochrysene in diesel-engine exhaust and airborne particulates. *J. Health Sci.*, **45**, 244-250.
- 24) Matsumoto, Y., Sakai, S., Kato, T., Nakajima, T. and Satoh, H. (1998) Long-term trends of particulate mutagenic activity in the atmosphere of Sapporo. 1. Determination of mutagenic activity by the conventional tester strains TA98 and TA100 during an 18-year period (1974-1992). *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2665-2671.
- 25) Reyes, C. A., Medina, M., Cedeno, M., Z., Arce, R., Rosario, O., Steffencon, D. M., Ivanov, I. N., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (2000) Photochemistry of Pyrene on unactivated and activated silica surface. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 415-421.
- 26) Cotham, W. E. and Bidleman T. F. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at

- an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2782-2789.
- 27) Lohmann, R., Northcott, G. L. and Jones K. C. (2000) Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2892-2899.
- 28) Leal-Granadillo, I. A., Alonso, J. I. G. and Sanz-Medel A. (2000) Determination of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate and vapour phases in Oviedo, Spain, by GC-MS. *J. Environ. Monit.*, **2**, 218-222.
- 29) Park, J. S., Wade, T. L. and Sweet, S. (2001) Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.*, **35**, 3241-3249.
- 30) Wornat M. J., Ledesma, E. B. and Sandrowitz, A. K. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan Province, China. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1943-1952.