

課題名 RFb-1103 大気微小粒子におけるハロゲン化芳香族類の発生源と二次的形成能の解明

課題代表者名 大浦 健（名城大学農学部）

研究実施期間 平成23～24年度

累計予算額 15,396千円（うち24年度6,842千円）  
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード（5～10個以下程度）  
ハロゲン化PAHs、未規制物質、光塩素化反応、発生源、PMF法

## 研究体制

(1)ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価（名城大学）

## 研究協力機関

高崎経済大学、慶応大学、名古屋市環境調査センター

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

現在、大気、水、土壌といった様々な環境媒体において多くの化学物質に規制が施されているが、それらは環境リスク因子として十分であるとは言い難い。とくに、国内外における急激な産業の発達・多様化は、今まで明らかとされていなかった新たな環境リスク因子を生み出す可能性を有している。

多環芳香族炭化水素（PAHs）は代表的な環境発がん物質群であり、有機物の不完全燃焼時に容易に生成されることが知られている。そのためPAHsは環境中に広く拡散し、その曝露による生体影響が懸念されている。これまでに環境中のPAHsモニタリングに関する研究は数多く行われている。日本においては大気中のPAH濃度が減少傾向である一方、中国をはじめとした新興国のPAHs汚染が深刻な問題になりつつあり、今後の動向が注視される。さらに、PAHsのニトロ化体や酸化体などPAH誘導体に関する実態調査も盛んに行われており、その生成機構や毒性なども明らかとなってきた。近年、新たなPAH誘導体として塩素原子や臭素原子がPAHsに置換したハロゲン化PAHsが大気粒子中に存在することが見出された（図1）。とくにハロゲン化PAHsは、PAH骨格上に複数の塩素原子が置換した構造を有しており、分子構造的にダイオキシン同等の毒性リスクが懸念される。

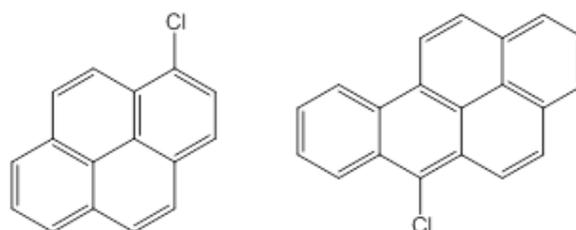


図1. 代表的なハロゲン化PAHs  
右：1-chloropyrene (1-ClPy),  
左：6-chlorobenzo[a]pyrene (6-ClBaP)

しかしながら、ハロゲン化PAHsの環境研究の報告例はPAHsやダイオキシン類に比べ極めて少ないのが現状である。この最大の要因としては、ハロゲン化PAHsの標準品がほとんど市販されていないことが挙げられる。その結果、ハロゲン化PAHsによる大気汚染の実態、その生成機構や発生源など未だ未解明な点が数多く残されている。これらの検討課題を明らかにすることは、ハロゲン化PAHs以外の未規制リスク因子の実態解明に繋がるものであり、今後の環境汚染物質に対する施策にも重要な知見を与えることが期待できる。

### 2. 研究開発目的

最近、新たな未規制環境リスク因子としてハロゲン化PAHに関する研究がいくつか報告されてきたが、その生成機構を始め未解明な部分は未だ数多く残されている。とくに一般大気中のハロゲン化PAHs濃度に関する情報は、世界でも数例、日本では静岡市のみでの観測結果しかない。また、前処理法や分析機器による測定精度といった測定技術の面においても精査されていない。とくに、簡便な分析手法の確立は、今後のハロゲン化PAHs調査、評価の発展に大きく貢献できると思われる。さらに、大気中のハロゲン化PAHsは、これまでの研究成果よ

り焼却施設など特定の発生源から由来するものと、大気中の光化学反応によって二次的に生成するものがあることが推測されている。一般的に大気中の芳香族有機化合物は、光反応による分解が主反応だと考えられていた。しかしながら現在までハロゲン化PAHsの光反応を検討した事例はなく、このような光反応機構を検討することは、ハロゲン化PAHsの大気動態を明らかにする上で極めて重要であると考えられる。そこで本研究では、初めにハロゲン化PAHsの標準品を合成し、最適な分析条件を確立した後、年間を通じた大気汚染調査を実施する。このとき、重金属や炭素成分といった影響因子成分も併せて測定を行う。さらに、大気粒子表面を模したモデル反応系でのハロゲン化PAHの生成・変質機構を検討する。これらCIPAHsの大気汚染調査と光化学反応の結果を基に、統計的解析であるPMF法を用いて発生源の推定を行うことを目的とした。

### 3. 研究開発の方法

#### (1)ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価

##### 1) ハロゲン化PAH標準品の合成

ハロゲン化PAHsの標準品の合成は、骨格となるPAHに塩素化する方法で行った。骨格となるPAHには、pyrene (Py, 4環系)、benzo[a]pyrene (BaP, 5環系)を選出した。塩素化剤には、N-クロロコハク酸イミドもしくは塩化スルフリルを用いた。これらPAHと塩素化剤をそれぞれ所定量炭酸プロピレンもしくはクロロホルム中に添加し、還流下、100℃で反応を行った。反応生成物は再結晶ならびにHPLCで分離精製を行った。

##### 2) 大気浮遊粒子の採取

大気浮遊粒子の捕集は、総浮遊粒子状物質(TSP)を採取する方法と粒径毎に分けて採取する方法で行った。TSPの捕集は、都市部(名城大学内校舎屋上地上約20m)と工業地帯(名古屋市環境科学研究所屋上地上約20m)にハイボリュームエアサンプラーを設置して行った(図2)。TSPは秤量した石英繊維フィルター(東京ダイレック社製)上で、吸引流量を600L/minで1週間連続して採取した。一方、大気粒子の分粒捕集は、名城大学屋上に(都市部)に分粒捕集用サンプラー(HV-1000R、柴田科学)を設置して行った。捕集方法は、吸引流量を566L/minとして粒径を5段階(1.1 μm以下、1.1—2.0 μm、2.0—3.3 μm、3.0—7.0 μm、7.0 μm以上)に分け、粒径1.1 μm以下を捕集するバックアップフィルター(石英繊維フィルター、東京ダイレック社製)は1週間連続、それ以上の分粒フィルター(石英繊維フィルター、東京ダイレック社製)は2週間連続で行った。TSPの捕集は2011年4月12日より開始され、2012年8月27日まで継続的に都市部、工業地帯の両地点で同時に行われた。また、分級捕集は2012年8月23日から2012年12月23日まで、都市部のみで行った。



図2. サンプルング地点

##### 3) ハロゲン化PAHsならびにPAHsの分析

分析対象としたハロゲン化PAHsは3～5環系のPAHsに1～4塩素が置換した24種を用いた。一方、PAHsは16種の優先PAHs(16 USEPA Priority PAHs)を含む2～6環系24種のPAHsとし、AccuStandard Inc (USA)から混合溶液として購入した。

##### 4) 光化学反応試験

光照射を行う際の光源として、高圧水銀ランプ(UM-452、450W、ウシオ電機)および低圧UVランプ(ULO-4DQ、6W、ウシオ電機)を使用した。反応容器として、いずれの光源においても13×100mmの石英試験管を使用した。

### 4. 結果及び考察

#### (1)ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価

##### 1) ハロゲン化PAHs標準品の合成

塩素置換数が3以上の高塩素化Pyの合成は、Py 200mgをクロロホルムに溶解し、塩素化剤としてN-クロロコハク酸イミド4000mgを逐次添加し、60℃にて反応を行った。3日間反応させた後、溶媒を除去し、反応生成物をメタノール/水で再結晶を試みたところ、3塩素化Pyと4塩素化Pyがそれぞれ分別でき、純度はそれぞれ98%、95%であった。2塩素化BaPの合成は、BaP 100mgを炭酸プロピレン5mlに溶解させ、塩素化剤としてN-クロロコハク酸イミド100mgを添加し100℃、2時間反応を行った。反応終了後、メタノール/水で再結晶を行い、ガラスフィルターでろ過後、反応生成物を得た。更に反応生成物をクロロホルムに溶解させODSカラムを用いてHPLCによる分取を行った。分取後の生成物の純度は96%であった。3塩素化BaPの合成は、塩素化剤に塩化スルフリル

(700 mg)を用いて、BaP100mgをクロロホルムに溶解した溶液に滴下し室温にて反応を行ったところ極めて短時間(約10秒)で3塩素置換体が生成された。そこで反応溶液をメタノール/水で再結晶を行い、反応生成物を回収し、GC/MSで分析したところ、推定される分子量に由来するマスフラグメントが確認でき、その純度は99%であったため、HPLCによる生成を行わず、再結晶物を乾燥させ、Cl3BaP標準品とした。

## 2) 前処理条件の検討

分析試料の前処理として、今回4種類の前処理カラム(Silica gel、Sulfoxide、Alumina、Active-Carbon)を用いて、溶出試験ならびに夾雑物の除去性能について検討した。Silica gel、Sulfoxide、Aluminaの各カラムの溶出溶媒にはヘキサンもしくは10%ジクロロメタン/ヘキサンを用いてハロゲン化PAHsの保持力の違いを検討した。

Silica gelを担体としてヘキサンを溶出溶媒にして上記化合物の溶出試験を行ったところ、何れもヘキサンを12ml通液させることで完全に溶出された。このとき、各化合物の回収率は86%~97%と良好な結果であった。次にSulfoxideカラムによる溶出試験を検討した。ヘキサンを溶出溶媒にしたときには全ての化合物が溶出するのに22mlの通液量を要した。また、この時の回収率は82%~116%であった。次にAluminaカラムによる溶出試験を検討した。ヘキサンを溶出溶媒にしたとき、40ml通液しても対象の化合物は全く溶出されなかった。一方、溶出溶媒に10%ジクロロメタン/ヘキサンを用いた時は、全ての化合物が溶出するのに8mlの通液量を要した。この時の回収率は89%~107%であった。最後に、Active-carbonカラムを検討した。被験試料をactive-carbonに添加後ヘキサン、もしくは10%ジクロロメタン/ヘキサン10mlを通液させ、カラムを反転させトルエンにて溶出を行った。その結果、トルエン16mlで目的の化合物は全て溶出された。この時の回収率は89%~124%であった。

## 3) 大気粒子中のハロゲン化PAHs濃度

これまで確立された分析条件を用いて、環境大気中の浮遊粒子におけるハロゲン化PAHs濃度の測定を行った。その結果、本研究では対象とした24種全てのハロゲン化PAHが検出された。測定期間において、工業地帯、都市部、両地点ともに夏季に比べ冬季にハロゲン化PAHs濃度が増加する傾向が見られた(図3)。また、工業地帯では11月から2月にかけて突発的に高濃度になる週が観測されたが、このような傾向は都市部では認められなかった。これらの結果、ハロゲン化PAHsに特有で季節的な発生源が工業地帯に存在することが推察された。

次に、両地点におけるハロゲン化PAHsの組成比について検討した。ハロゲン化PAHsの中で6-ClBaPの濃度組成比が最も高く、工業地帯と都市部でそれぞれ35%、32%であり、次いで1-ClPyが高い割合(14~15%)で存在していた(図4)。本研究では、BaPの2~3塩素置換体(Cl2BaP、Cl3BaP)を初めて大気中から検出し、それらと6-ClBaP(1塩素置換体)と合わせると大気ハロゲン化PAHsの主要成分(全体の45~48%)で

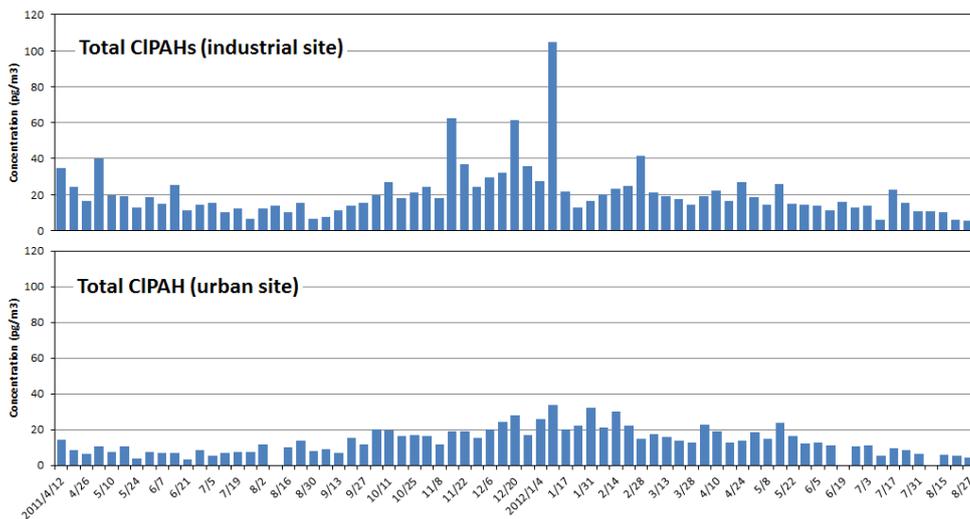


図3. TSPにおける総ハロゲン化PAHs濃度の時系列変化

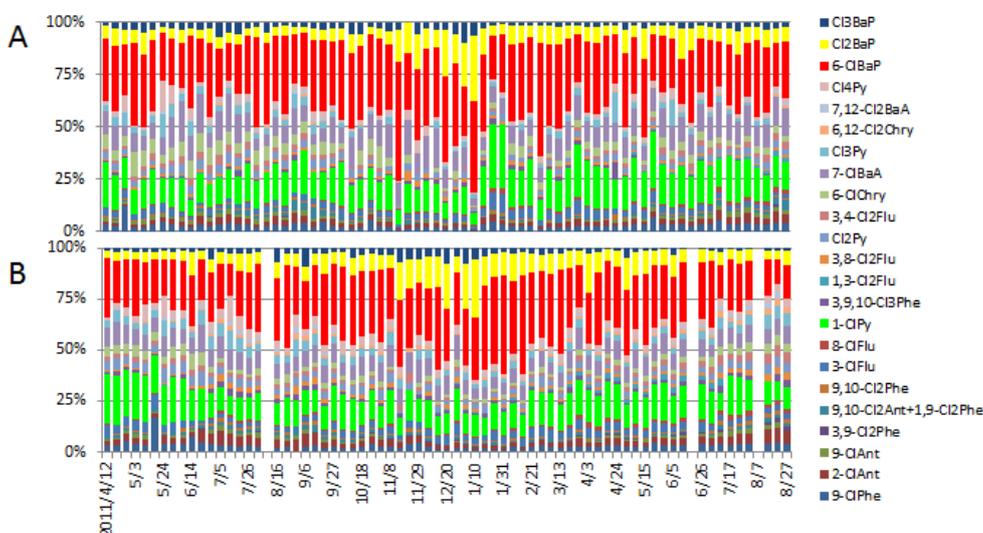


図4. TSPにおけるハロゲン化PAHs濃度組成比(A:工業地帯、B:都市部)

から検出し、それらと6-ClBaP(1塩素置換体)と合わせると大気ハロゲン化PAHsの主要成分(全体の45~48%)で

あることを明らかにすることができた。また、両地点の組成比を比較すると、工業地帯の方が都市部に比べて組成の変動が大きい傾向が見られた。すなわち、工業地帯では都市部よりもハロゲン化PAHsの発生源に強く影響を受けていると思われる。さらにハロゲン化PAHsの濃度結果と比較すると、濃度が上昇する冬季にはCl2BaPやCl3BaPの割合が増加する傾向が見られた。よって、これらBaP塩素置換体は季節的な発生源から排出され、全体のハロゲン化PAHs濃度上昇を引き起こしていると思われる。そこで、BaP塩素置換体が両地点における大気CIPAHsの濃度差にどの程度寄与しているかを検討した。図5には、横軸に工業地帯から都市部の総ハロゲン化PAHs濃度を差し引いた値を示し、縦軸には工業地帯のBaP塩素置換体濃度ならびに1-CIPy濃度の値でプロットした結果を示す。この結果、両地点におけるハロゲン化PAHsの濃度差は工業地帯のBaP塩素置換体濃度と有意な相関を示すが、1-CIPyは有意な相関を示さなかった。このことは、工業地帯におけるハロゲン化PAHsの濃度変動はBaP塩素置換体が大きく寄与していることを示唆している。言い換えれば、BaP塩素置換体の発生源を明らかにし、大気濃度を制御することができれば、大気ハロゲン化PAHs濃度低減に大きく貢献できると考えられる。

さらに工業地帯から都市部の総ハロゲン化PAHs濃度を差し引いた値を時系列で示したところ、2012/1/10～17まで捕集された大気試料で最大差が示された(図6)。この期間の工業地帯の試料では最もBaPの塩素置換体の割合が大きいことから、BaP塩素置換体は局所的な汚染を引き起こしていることが推測される。実際、最大濃度差を示した週(2012/1/10～17)の前後1週間の後方流跡線解析を行ったところ、何れも気塊に大きな違いは見られなかった(図6)。よってBaP塩素置換体は越境汚染によるものではなく、工業地帯特有な発生源によって排出されるが、その汚染は局所的であることが明らかとなった。

#### 4) 各粒径におけるハロゲン化PAHsの測定

都市部においては、大気粒子を5段階で分級捕集し、粒径別毎のハロゲン化PAHsの存在形態を調べた。粒径毎の総ハロゲン化PAHs濃度を比べると、粒径が小さくなるにつれて濃度が増加する傾向が見られた。とくに総ハロゲン化PAHsはPM1.1以下の微小粒子に全体の60%近く含まれていることが明らかとなった(図7)。微小粒子は主に人為的活動による発生源由来とされていることから、大気ハロゲン化PAHsの発生源もまたPAHs同様に人為的活動由来であると思われる。さらに、各粒径毎の濃度組成比をみると粒径が小さくなるにつれて高分子量ハロゲン化PAHs(5環系)の比率が増加する傾向が見られた(図7)。また、興味深い点として、塩素置換数が増加するにつれPM1.1中の比率が増加する傾向が見られた(図8)。これは、高塩素化PAHsを含む微小粒子の発生源が存在することを示唆しているか、微小粒子中でPAHの塩素化が進行していることが推測される。このような粒径別の組成変動を考慮することはハロゲン化PAHsの環境動態や曝露リスクを考慮する上で極めて重要な点だと思われる。

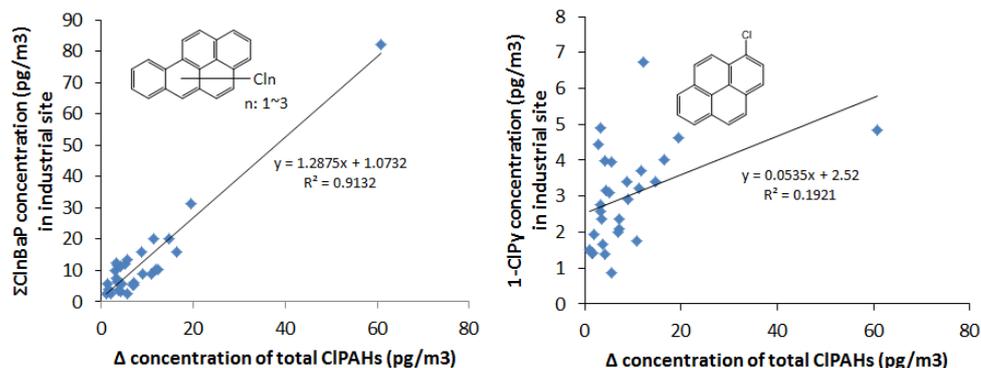


図5. 工業地帯と都市部の総ハロゲン化PAHs(CIPAHs)濃度差と工業地帯における6-ClBaP濃度(左)と1-CIPy濃度(右)の関係

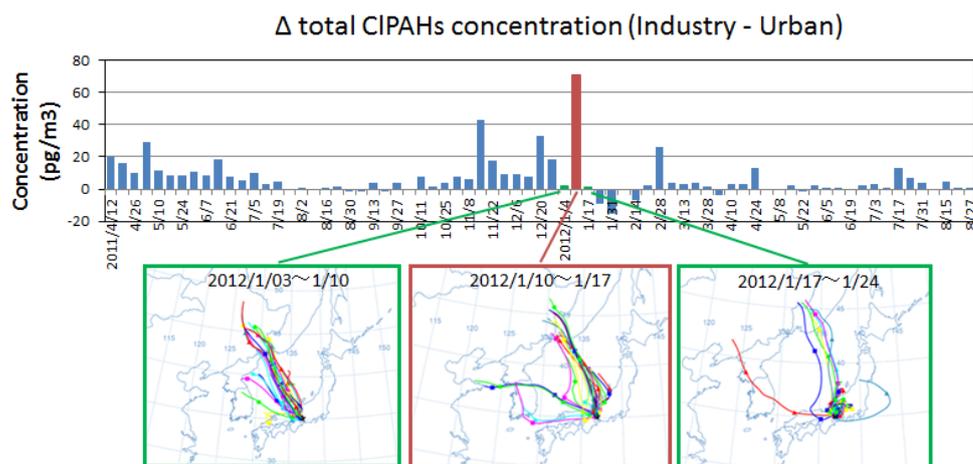


図6. 工業地帯と都市部の総ハロゲン化PAHs(CIPAHs)濃度差の時系列変化と後方流跡線解析

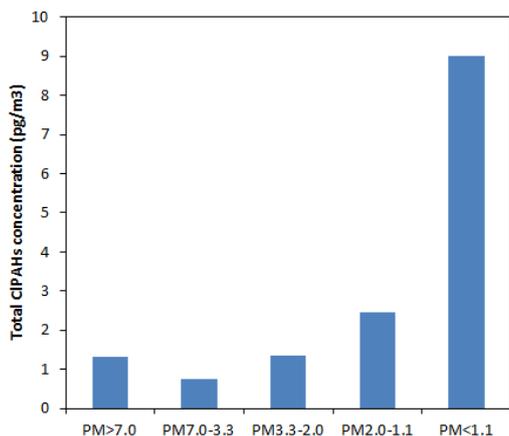


図7. 各粒径における総ハロゲン化PAHs濃度

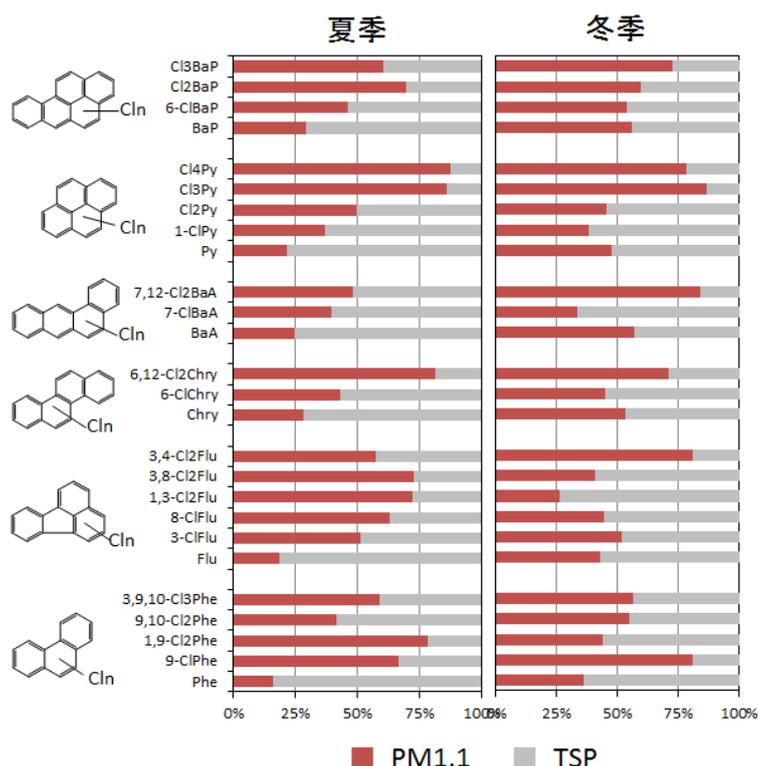


図8. PM1.1とTSPにおけるハロゲン化PAHの存在割合

5) 光塩素化反応によるハロゲン化PAHsの生成

大気粒子中のハロゲン化PAHの環境動態を考察する上で、光化学反応は主要な反応機構である。PAHsの同族体の一種であるニトロ化PAHsの一部は大気中でOHラジカルやNO<sub>3</sub>ラジカルといったラジカル種あるいはオゾンが関係した反応により二次生成されることが報告されている。このような二次生成反応を考慮すると、光反応により大気中の塩素とPAHsが反応することで、塩素原子が置換したハロゲン化PAHsが二次的に生成される可能性が考えられる。そこで本研究では光反応装置を用いてPAHの光塩素化反応に与える影響について検討した。

a 高圧水銀ランプによる光塩素化反応

PAHにBaP、塩素源として塩化ナトリウムをpH2に調整した水／メタノール溶液に溶解させ、高圧水銀ランプによる可視光照射を行った。その結果、光照射前に確認されなかった6-ClBaPのピークが光照射後に確認された(図9)。これらのことから、塩素イオン存在下、可視光を照射することによりBaPが塩素化されることがわかった。さらにpHの影響を明らかにするため、pHを2～5に調整して2分間光照射を行った結果、pH2およびpH3において光照射後6-ClBaPの生成が確認されたが、pH4およびpH5においては6-ClBaPの光生成は確認されなかった。また、pH2とpH3の6-ClBaPの生成量を調べたところ、pH2において9.28nM (BaPの初期濃度の1.12%)、pH3においては2.79nM (BaPの初期濃度の0.34%)であり、pH2において多くの6-ClBaPが生成されていた。これらのことから、6-ClBaPの可視光による光生成にはpHが大きく影響することが示唆された。次に、高圧水銀ランプを用いたPyの光塩素化反応についても検討したところ、BaP同様に酸性条件下において1塩素化体である1-ClPyの生成(塩素化効率:<5%)が確認された。これらの結果より、PAHは塩素イオン存在下、酸性水溶液中で光塩素化が進行することが示唆された。

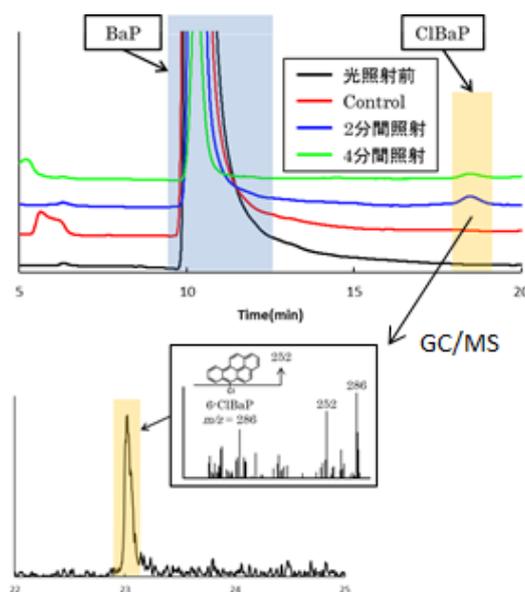


図9. 光照射によるBaPの光反応生成物のHPLC・GC/MSクロマトグラム

## b 光生成反応の速度論解析

可視光照射によるPyの光塩素化反応について、速度論解析から反応機構を検討した。Py、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ29.67  $\mu\text{M}$ 、1.28mMとし、塩酸を用いてpHを2に調整し光照射を行った。その結果、照射時間10分で1-CIPyの生成量が最大に達し、その後徐々に1-CIPy濃度が減少する結果となった(図10)。そこで、逐次反応速度式(1)を用いて1-CIPyの生成濃度を代入したところ理論値と実験値の傾向がほぼ一致する結果が得られた(図10)。このような傾向はBaPの光塩素化反応でも同様に観測された。よって、PAHの光塩素化反応は反応初期段階で速やかに進行し、その後徐々に分解するといった逐次反応的に進行することが示唆された。しかしながら、PAHから塩素化PAHに変換した割合は最大で1.4%であったことから、実際の大気環境中においてPAHの光塩素化によるハロゲン化PAH生成の寄与は極めて低いことが予想される。今後は気相におけるPAHの光塩素化反応など、実環境に則した実験モデルを構築する必要があると思われる。

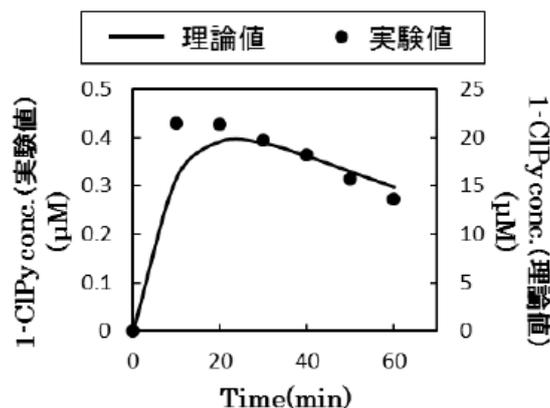
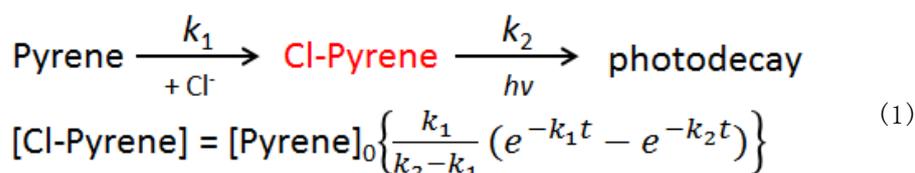


図10. 光照射による1-CIPyの生成量



## 6) PMF法によるハロゲン化PAHsの発生源解析

大気粒子中のハロゲン化PAHsの発生源を推定するためにレセプターモデルの一つであるPMF法により解析を行った。Positive Matrix Factorization (PMF)法は因子分析の一つであり、多成分の変動要素から複数のパターンを抽出する統計モデルである。抽出された因子のプロファイルに着目することで、その因子の由来を推定することができる。また、測定値に対する各因子の寄与も求められる。CMB (Chemical Mass Balance)法との違いは発生源に関する情報を必要としない点である。

PMF法による計算には、工業地帯ならびに都市部における粒子、ハロゲン化PAH、PAH、炭素成分、イオン成分、金属成分の各濃度データを用いて行った。また、因子数はPMF解析の繰り返し計算により得られたQの分散が小さく、且つ理論値に近くなる値から因子数6に決定した。図11には因子数6で計算した場合に導出された代表的な各因子のプロファイルを因子間の相対比で示した。因子1はOC1の負荷が大きく、夏季に負荷が小さくなる傾向を示したことから、冬季の燃焼系の寄与を表す因子として解釈した。因子2はアンモニウムイオン、硫酸イオンの負荷が大きいことから、硫酸系二次生成の寄与を表す因子として解釈した。因子3はCr、Znの負荷が大きいことから工場の寄与を表す因子として解釈されたが、EC、Cuの負荷も認められることから自動車等交通関係

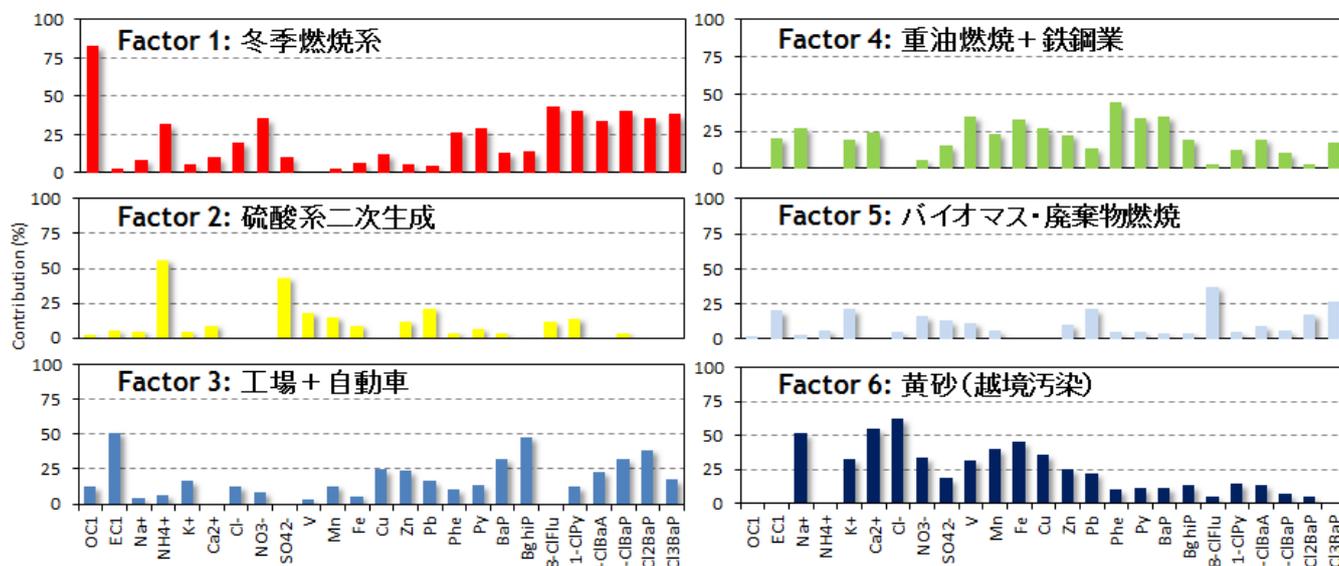


図11. PMF法による各因子の相対比

の発生源の混在が示唆された。因子4はV、Niの負荷が大きいことから、重油燃焼の寄与を表す因子として解釈した。また、Feの負荷も認められることから鉄鋼業の発生源の混在が示唆された。因子5はKやEC1の負荷が比較的大きかったことからバイオマスや廃棄物燃焼の寄与を表す因子として解釈した。因子6はNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Tiの負荷が大きかったことから越境汚染による黄砂の寄与を表す因子として解釈した。次に、抽出された各因子に対するハロゲン化PAHsならびにPAHsの寄与率を算出した。その結果、最も大きなハロゲン化PAHsの発生源は冬季燃焼系であり、その寄与は全体の39%と見積もられた(図12)。次いで、工場・自動車の寄与が21%、バイオマス・廃棄物燃焼が17%の順に高い寄与を示し、これら人為的な燃焼由来の発生源が全体の約80%を占めていた。一方、PAHsの最も大きな発生源寄与は重油燃焼・鉄鋼業由来であり、次いで工場・自動車、冬季燃焼系の順になった。PAHsの発生源の寄与率はハロゲン化PAHsの場合とは若干異なる傾向を示したことから、両者にはそれぞれ特有の発生源が存在することを示唆している。しかしながら、微小粒子においてはハロゲン化PAHsと親PAHs濃度に有意相関が認められたことから、一部の発生源ではPAHsの生成過程でハロゲン化PAHsもまた生成されていると思われる。また、ハロゲン化PAHsは局所的かつ季節的な発生源の影響が大きいことから、今後の低減対策においては冬季燃焼系の特定やハロゲン化PAHsの生成機構の解明が肝要であると思われる。これまでに、大気ハロゲン化PAHsの発生源について言及した研究例は少なく、大気PAHsと共通した発生源に起因していると考えられていた。すなわち、大気ハロゲン化PAHsの発生源や寄与率の推定が本研究において初めて遂行された。本研究を通じ、都市大気中のハロゲン化PAHsの環境動態ならびに発生源寄与率が推定され、ハロゲン化PAHsとPAHsの主要な発生源は互いに異なることが明らかになった。

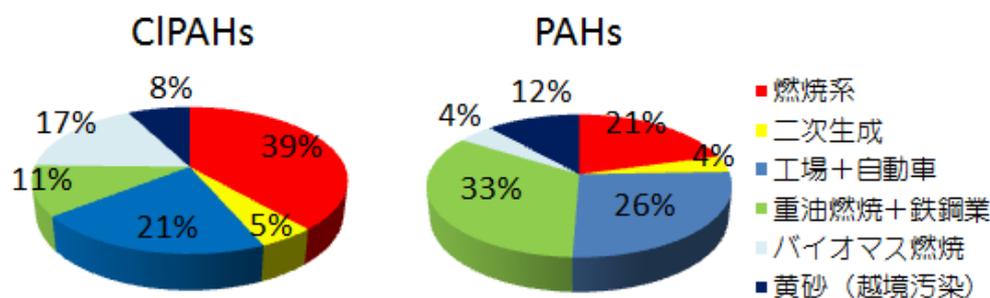


図12. 大気ハロゲン化PAHsならびにPAHsの発生源寄与率

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

本研究では、芳香族塩素化合物の新たな環境リスク因子として注目されているハロゲン化PAHsの合成法を確立し、24種の標準物質を作製するとともに、比較的低価格な分析機器である四重極型GC/MSを用いた高感度分析法を確立した。これらの成果によって、これまでほとんど明らかにされていなかったハロゲン化PAHsの環境動態の解明に大きく進展することが期待される。また、本研究では都市大気におけるハロゲン化PAHsの長期観測を実施し、季節変動や地域特性を明らかにすることができた。とくに、高分子量のハロゲン化PAHs(BaP塩素置換体)が局所的なハロゲン化PAHs濃度の変動要因であることを突き止めた。そのため今後ハロゲン化PAHsの環境汚染低減化には、BaP塩素置換体の生成機構や発生源、大気安定性を解明することが重要であると思われる。また、大気中のハロゲン化PAHsは塩素置換数が増加するにつれて、微小粒子中の存在割合が増加することがわかった。微小粒子と高塩素化PAHs生成の関係は現在のところ明らかとなっていないが、曝露リスクの観点からも今後明らかにする必要があると思われる。さらにPAHの光塩素化反応について検討したところ、酸性(<pH3)ならびに塩素イオン存在下でPAHが逐次的に光塩素化することがわかった。よって、大気中のハロゲン化PAHsは一次発生源だけではなく、大気中の二次的な反応によっても生成される可能性がある。また、リセプターモデルであるPMF法から初めて大気ハロゲン化PAHsの発生源解析を行った。ハロゲン化PAHsはPAHsとは異なる発生源寄与を示しており、冬季燃焼系が最大の発生源因子であることが推定された。この知見は、今後のハロゲン化PAHs低減対策において極めて重要であると思われる。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究ではPOPs規制物質であるPCDD/DFや候補物質であるPCNと類縁構造を有するハロゲン化PAHsに関する大気環境動態を捉えるとともに発生源を推定した。現在のところハロゲン化PAHsに関する研究例は限られており、本研究で得られた成果は今後ハロゲン化PAHsがPOPs追加候補物質に加えられた際の情報提供や討

議の場において貢献できると思われる。また、本研究では、PAHを酸性下の食塩水溶液に溶解させ、光照射を行ったところ、塩素化PAHが生成されることを見出した。このような光塩素化反応は、大気浮遊粒子だけではなく、東日本大震災の津波によって打ち上げられたヘドロ上でも進行することが懸念される。本知見は今後の津波被害による曝露リスク影響評価に貢献できると思われる。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 神谷優太, 今中努志, 池盛文数, 西脇さゆみ, 安藤正典, 大浦健: 名城大学総合研究所紀要, 17, 19-22, (2012)  
“未規制リスク因子の環境動態解析ならびに生体影響評価 –塩素化多環芳香族類の大気汚染実態調査とダイオキシン受容体活性化能–”

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 大浦健、小島光博、雨谷敬史、堀井勇一: 第20回環境化学討論会(2011)  
「都市大気における塩素化多環芳香族炭化水素類の日内変動」
- 2) 三輪良、大浦健: 第20回環境化学討論会(2011)  
「塩素化多環芳香族類の光分解挙動と遺伝毒性に関する研究」
- 3) T. Ohura, M. Kojima, Y. Horii: The 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds. Münster, Germany (2011)  
“Diurnal variation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air, Japan”
- 4) 三輪良、大浦健: 日本化学会第92春季年会(2012)  
「紫外線照射下における塩素化多環芳香族類の動態解析」
- 5) 神谷優太、大浦健: 日本化学会第92春季年会(2012)  
「GC/QMSによる塩素化多環芳香族炭化水素類の高感度分析法の開発及び環境分析への適用」
- 6) 神谷優太、池盛文数、大浦健: 日本分析化学会第61年会(2012)  
「名古屋市大気中におけるハロゲン化芳香族類濃度の年間変動」
- 7) 神谷優太、大浦健: 都市大気のPM2.5研究会(2013)  
「名古屋市の大気浮遊粒子中における塩素化芳香族類の年間変動および粒径分布」
- 8) 大浦健: 薬学シンポジウム –大気(空気)と健康–(2013)  
「ハロゲン化多環芳香族炭化水素の環境動態と生体影響」
- 9) 神谷優太、池盛文数、飯島明宏、奥田知明、大浦健: 第22回環境化学討論会(2013)  
「都市大気における塩素化多環芳香族炭化水素類の環境動態ならびに発生源解析」
- 10) Y. Kamiya, F. Ikemori, T. Ohura: SETAC Europe 23rd Annual Meeting, Glasgow, Scotland (2013)  
“Environmental factors affecting the concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matters”

## 7. 研究者略歴

課題代表者: 大浦 健

埼玉大学大学院修了、博士(学術)、静岡県立大学助手、現在、名城大学准教授

- (1): 大浦 健 (同上)

**RFb-1103** 大気微小粒子におけるハロゲン化芳香族類の発生源と二次的形成能の解明

## (1) ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価

名城大学 〈研究協力者〉	大浦 健
名古屋市環境調査センター	池盛 文数 (平成23～24年度)
高崎経済大学	飯島 明宏 (平成24年度)
慶応大学	奥田 知明 (平成24年度)

平成23～24年度累計予算額：15,396千円

(うち、平成24年度予算額：6,842千円)

予算額は、間接経費を含む。

**[要旨]**

本研究では未規制化学物質ではあるが環境リスク因子として懸念されているハロゲン化多環芳香族炭化水素（ハロゲン化PAHs）に焦点を当て、その大気環境動態と発生源の解明を目的とした。はじめにハロゲン化PAHs合成を行い、最終的に24種のハロゲン化PAHsを標準物質として揃えることができた。大気粒子試料は2011年4月から2012年9月にかけて、名古屋市の2地点（工業地帯と都市部）で採取した。ハロゲン化PAHsの分析を四重極型GC/MSを用いて分析した結果、対象とした全てのハロゲン化PAHsが大気粒子中から検出された。また両地点のハロゲン化PAHs濃度を比較した結果、工業地帯におけるベンゾaピレンの塩素置換体によってハロゲン化PAHs全体の濃度が変動することがわかった。また、ハロゲン化PAHsの同属体毎で見ると塩素置換数が増加するにつれて微小粒子中の存在比率が増加する傾向が見られた。そこで、微小粒子中でPAHが高塩素化体に変化するかどうかPAHの光塩素化反応を検証した。水/メタノール溶媒中にPAHと食塩を所定量溶解させ、光照射を行ったところ1塩素置換体のPAHが生成された。このPAHの光塩素化を速度論モデルで解析したところ、光塩素化反応から光分解反応が逐次的に進行していることが明らかとなった。しかしながらPAHの光塩素化生成物の収率は5%未満であったことから、実際の大気中のハロゲン化PAHsは光化学的な生成よりも発生源からの直接的な排出によるものと推測した。そこで、ハロゲン化PAHsの発生源をリセプターモデルであるPMF法を用いて環境データから推定した結果、6種の因子が抽出された。指標成分から各因子の発生源を推定し、ハロゲン化PAHsの発生源寄与率を算出したところ、冬季燃焼系、工場、自動車由来で約80%を占め、局所的な発生源の影響が大きいことが示唆された。本研究では、これまで未解明であった大気ハロゲン化PAHsの発生源ならびにその寄与率を初めて推定することができた。

**[キーワード]**

ハロゲン化PAHs、未規制物質、光塩素化反応、発生源、PMF法

## 1. はじめに

環境中に蔓延した化学物質を管理・規制することは、安心安全な社会の実現や生態系の保全など持続可能な社会の構築に向けて必要不可欠である。現在、大気、水、土壌といった様々な環境媒体において多くの化学物質に規制が施されているが、それらは環境リスク因子として十分であるとは言い難い。とくに、国内外における急激な産業の発達・多様化は、今まで明らかとされていなかった新たな環境リスク因子を生み出す可能性を有している。

多環芳香族炭化水素（PAHs）は代表的な環境発がん物質群であり、有機物の不完全燃焼時に容易に生成されることが知られている。そのためPAHsは環境中に広く拡散し、その曝露による生体影響が懸念されている。これまでに環境中のPAHsモニタリングに関する研究は数多く行われている。日本においては大気中のPAH濃度が減少傾向である一方、中国をはじめとした新興国のPAHs汚染が深刻な問題になりつつあり、今後の動向が注視される。さらに、PAHsのニトロ化体や酸化体などPAH誘導体に関する実態調査も盛んに行われており、その生成機構や毒性なども明らかとなってきた。近年、新たなPAH誘導体として塩素原子や臭素原子がPAHsに置換したハロゲン化PAHsが大気粒子中に存在することが見出された。とくにハロゲン化PAHsは、PAH骨格上に複数の塩素原子が置換した構造を有しており、分子構造的にダイオキシン同等の毒性リスクが懸念される。しかしながら、ハロゲン化PAHsの環境研究の報告例はPAHsやダイオキシン類に比べ極めて少ないのが現状である。この最大の要因としては、ハロゲン化PAHsの標準品がほとんど市販されていないことが挙げられる。その結果、ハロゲン化PAHsによる大気汚染の実態、その生成機構や発生源など未解明な点が数多く残されている。これらの検討課題を明らかにすることは、ハロゲン化PAHs以外の未規制リスク因子の実態解明に繋がるものであり、今後の環境汚染物質に対する施策にも重要な知見を与えることが期待できる。

## 2. 研究開発目的

最近、新たな未規制環境リスク因子としてハロゲン化PAHに関する研究がいくつか報告されてきたが、その生成機構を始め未解明な部分は未だ数多く残されている。とくに一般大気中のハロゲン化PAHs濃度に関する情報は、世界でも数例、日本では静岡市のみの観測結果しかない。また、前処理法や分析機器による測定精度といった測定技術の面においても精査されていない。とくに、簡便な分析手法の確立は、今後のハロゲン化PAHs調査、評価の発展に大きく貢献できると思われる。さらに、大気中のハロゲン化PAHsは、これまでの研究成果より焼却施設など特定の発生源から由来するものと、大気中の光化学反応によって二次的に生成するものがあることが推測されている。一般的に大気中の芳香族有機化合物は、光反応による分解が主反応だと考えられていた。しかしながら現在までハロゲン化PAHsの光反応を検討した事例はなく、このような光反応機構を検討することは、ハロゲン化PAHsの大気動態を明らかにする上で極めて重要であると考えられる。そこで本研究では、初めにハロゲン化PAHsの標準品を合成し、最適な分析条件を確立した後、年間を通じた大気汚染調査を実施する。このとき、重金属や炭素成分といった影響因子成分も併せて測定を行う。さらに、大気粒子表面を模したモデル反応系でのハロゲン化PAHの生成・変質機構を検討する。これらハロゲン化PAHsの大気汚染調査と光化学反応の結果を基に、統計的解析であるPMF法を用いて発生源の推定を行うことを目的とした。

### 3. 研究開発方法

(1) ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価

#### 1) ハロゲン化PAH標準品の合成

ハロゲン化PAHsの標準品の合成は、骨格となるPAHに塩素化する方法で行った。骨格となるPAHには、phenanthrene (3環系)、pyrene (4環系)、benzo[a]pyrene (5環系) を選択した(図-1)。

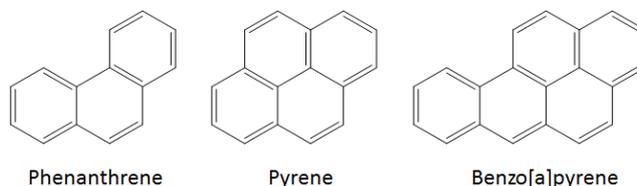


図1. 標準品作製に用いたPAH

塩素化剤には、ラジカル塩素化剤であるN-クロロコハク酸イミド、求核反

応による塩素化剤である塩化スルフリルを用いた。これらPAHと塩素化剤をそれぞれ所定量炭酸プロピレンもしくはクロロホルム中に添加し、還流下、100℃で反応を行った。所定時間反応終了後、再結晶を行い反応生成物の単離を行った。さらに純度を高めるためにHPLCによる分取を行った。HPLC分取の条件はカラムにはShimadzu-Shim-Pack-ODS(H) (250mm X 10mm)、遊離液にはメタノール(1級、Wako製)を用い、流速10ml/minで溶出し、UV (254nm) による吸収が見られた各フラクションを回収し、標品を得た。また、反応生成物はGC/MSにて純度と構造の確認を行った。

#### 2) 大気浮遊粒子の採取

大気浮遊粒子の捕集は、総浮遊粒子状物質(TSP)を採取する方法と粒径毎に分けて採取する方法で行った。TSPの捕集は、都市部(名城大学内校舎屋上地上約20m)と工業地帯(名古屋市環境科学研究所屋上地上約20m)にハイボリュームエアサンプラーを設置して行った。サンプリング地点と捕集の様子を図2と3にそれぞれ示す。TSPは秤量した石英繊維フィルター(東京ダイレック社製)上で、吸引流量を600L/minで1週間連続して採取した。採取した石英繊維フィルターは、秤量した後、捕集面を内側にして2つ折りにし、アルミホイルで包み、抽出操作を行うまで-35℃の冷凍庫に保管した。一方、大気粒子の分粒捕集は、名城大学屋上に(都市部)に分粒捕集用サンプラー



図2. サンプリング地点

(HV-1000R、柴田科学)を設置して行った。捕集方法は、吸引流量を566L/minとして粒径を5段階(1.1μm以下、1.1—2.0μm、2.0—3.3μm、3.0—7.0μm、7.0μm以上)に分け、粒径1.1μm以下を捕集するバックアップフィルター(石英繊維フィルター、東京ダイレック社製)は1週間連続、それ以上の分粒フィルター(石英繊維フィルター、東京ダイレック社製)は2週間連続で行った。TSPの捕集は2011年4月12日より開始され、2012年8月27日まで継続的に都市部、工業地帯の両地点で同時に行われた。また、分級捕集は2012年8月23日

から2012年12月23日まで、都市部のみで行った。

大気捕集されたフィルターからのイオン成分、炭素成分、重金属の各分析は、フィルターからベルトポンチ（直径2.5cm）を用いて一部くり抜いたものを使用した。ハロゲン化PAHsならびにPAHs分析には残りのフィルターを全て使用した。



図3. 名城大学（左）ならびに名古屋市環境研究所（右）における大気サンプリング風景

### 3) 前処理条件の最適化

前処理カラムにはSilica gel (Supelco)、Sulfoxide (Supelco)、Alumina (Wako Pure Chemical)、Active-Carbon (Supelco)がそれぞれ0.2~3g充填されたものを用いた。上記各担体に溶出溶媒で予め通液させコンディショニングを行い、その後被験物質としてbenz[a]anthracene、1-chloropyrene、7-chlorobenzo[a]anthracene、6-chlorobenz[a]pyreneと内部標準物質としてperylene-d<sub>12</sub>ならびにfluoranthene-d<sub>10</sub>が所定量含まれた混合溶液を担体上に添加し、溶出溶媒にて溶出を行った。添加した化合物の溶出プロファイルを作製するために、溶出量2ml毎に分画した。分画された溶出液は濃縮後、シリンジスパイクとしてphenanthrene-d<sub>10</sub>を所定量添加し、その後GC/MSに供した。

Silica gel、Sulfoxide、Aluminaを担体に用いた時には溶出溶媒としてヘキサンならびにジクロロメタンを用い、それら溶媒の混合比によるハロゲン化PAHsの溶出の変化を検討した。また、Active-Carbonを担体に用いた時はトルエンを溶出溶媒に用いた。

クリーンアップの有効性を確認するために実際の環境大気サンプルを各前処理カラムに供し、夾雑物の影響を比較した。大気試料は名古屋市環境科学研究所の屋上にてハイボリュームエアサンプラーを用いて、石英繊維フィルター（QFF）上に一週間（2011年10月18日～2011年10月25日）連続捕集した。分析試料の前処理は、QFFにクリーンアップスパイク（fluoranthene-d<sub>10</sub>及びperylene-d<sub>12</sub>）を添加し、トルエンで16時間ソックスレー抽出し、その後エバポレーターならびにN<sub>2</sub>ページによって約50μLまで濃縮した。さらにその濃縮液をシリカゲル及び活性炭を用いてクリーンアップを行い、濃縮した後に、シリンジスパイク（phenanthrene-d<sub>10</sub>）を添加し、GC/MSに供しハロゲン化PAHsを測定した。

### 4) ハロゲン化PAHsならびにPAHsの抽出・前処理

大気試料からのハロゲン化PAHsならびにPAHsの抽出は以下の通りに行った。抽出を行うフィルターにクリーンアップスパイクとしてFluoranthene-d<sub>10</sub>及びPerylene-d<sub>12</sub>（和光純薬製）を添加し、ジクロロメタン（残農用5000、和光純薬製）で16時間ソックスレー抽出した。次に抽出液をエバポレーターによって減圧下で約2mLに濃縮した後に、さらに窒素気流下、40℃で約50μLまで濃縮した。

夾雑物を除去するために前処理（クリーンアップ）はSUPELCO製 Supelclean™ LC-Si SPE

Tubes 6 mL(1 g)をn-ヘキサン（残農用5000、和光純薬製）20 mLでコンディショニングした後、カラムチューブに濃縮した抽出液を注入後、n-ヘキサン10 mLにて溶出させた。溶出液は窒素気流下、40℃で約100 µLまで濃縮した。さらに濃縮した試料をイソオクタン100 µLに転溶後、phenanthrene-d<sub>10</sub>（50 ng/mL、和光純薬製）を100 µLをシリンジスパイクとして添加し、四重極型GC/MSに供しハロゲン化PAHsならびにPAHs濃度を測定した。

#### 5) ハロゲン化PAHsならびにPAHsの分析

分析対象としたハロゲン化PAHsは3～5環系のPAHsに1～4塩素が置換した24種を用いた（図5）。また、これら測定対象物質を本文中では、表1に示した略語で明記した。

ハロゲン化PAHsならびにPAHsの分析は、ガスクロマトグラフィー—四重極型マスマスペクトロメトリー（GC/MS: 7890AGC (Agilent)-Jms Q-1000GC (JEOL)、図4）を用いて行った。ハロゲン化PAHsの分析条件は表2に示す。MSのイオン化方法はEI法（電子イオン化法）ならびにNCI法（化学イオン化）を用い、SIM法にて定量した。SIM設定の条件を表3に示す。



図4. 本分析に用いたGC/MS

表1. 標準物質の略語一覧

Compound	Abbreviation	Compound	Abbreviation
<i>CIPAHs</i>		<i>PAHs</i>	
9-Chlorophenanthrene	9-CIPhe	Naphthalene	Nap
2-Chloroanthracene	2-CIAnt	Acenaphthylene	Acy
9-Chloroanthracene	9-CIAnt	Acenaphthene	Ace
3,9-Dichlorophenanthrene	3,9-CI2Phe	Fluorene	Fl
9,10-Dichloroanthracene	9,10-CI2Ant	Phenanthrene	Phe
1,9-Dichlorophenanthrene	1,9-CI2Phe	Anthracene	Ant
9,10-Dichlorophenanthrene	9,10-CI2Phe	Fluoranthene	Fluor
3-Chlorofluoranthene	3-CIFlu	Pyrene	Py
8-Chlorofluoranthene	8-CIFlu	Benzo[c]phenanthrene	BcPh
1-Chloropyrene	1-CIPy	Benz[a]anthracene	BaA
3,9,10-Trichlorophenanthrene	3,9,10-CI3Phe	Chrysene	Chry
1,3-Dichlorofluoranthene	1,3-CI2Flu	Benzo[b]fluoranthene	BbF
3,8-Dichlorofluoranthene	3,8-CI2Flu	Benzo[k]fluoranthene	BkF
Dichloropyrene	CI2Py	Benzo[j]fluoranthene	BjF
3,4-Dichlorofluoranthene	3,4-CI2Flu	Benzo[e]pyrene	BeP
6-Chlorochrysene	6-CIChry	Benzo[a]pyrene	BaP
7-Chlorobenz[a]anthracene	7-CIBaA	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	7,12-DMeBaA
Trichloropyrene	CI3Py	3-Methylcholanthrene	3-MC
6,12-Chlorochrysene	6,12-CI2Chry	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP
7,12-Dichlorobenz[a]anthracene	7,12-CI2BaA	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP
Tetrachloropyrene	CI4Py	Dibenzo[a,h]anthracene	DBahA
6-Chlorobenzo[a]pyrene	6-CIBaP	Dibenzo[a,l]pyrene	DBalP
Dichlorobenzo[a]pyrene	CI2BaP	Dibenzo[a,i]pyrene	DBaiP
Trichlorobenzo[a]pyrene	CI3BaP	Dibenzo[a,h]pyrene	DBahP

用いた分析カラムは微極性カラムであるVF-5MS (0.25 mm x 30 m x 0.25 $\mu$ m; Agilent) もしくは Inert Cap 5MS/NP (0.25 mm x 30 m x 0.25 $\mu$ m; GL Sciences Co. Ltd.) とした。

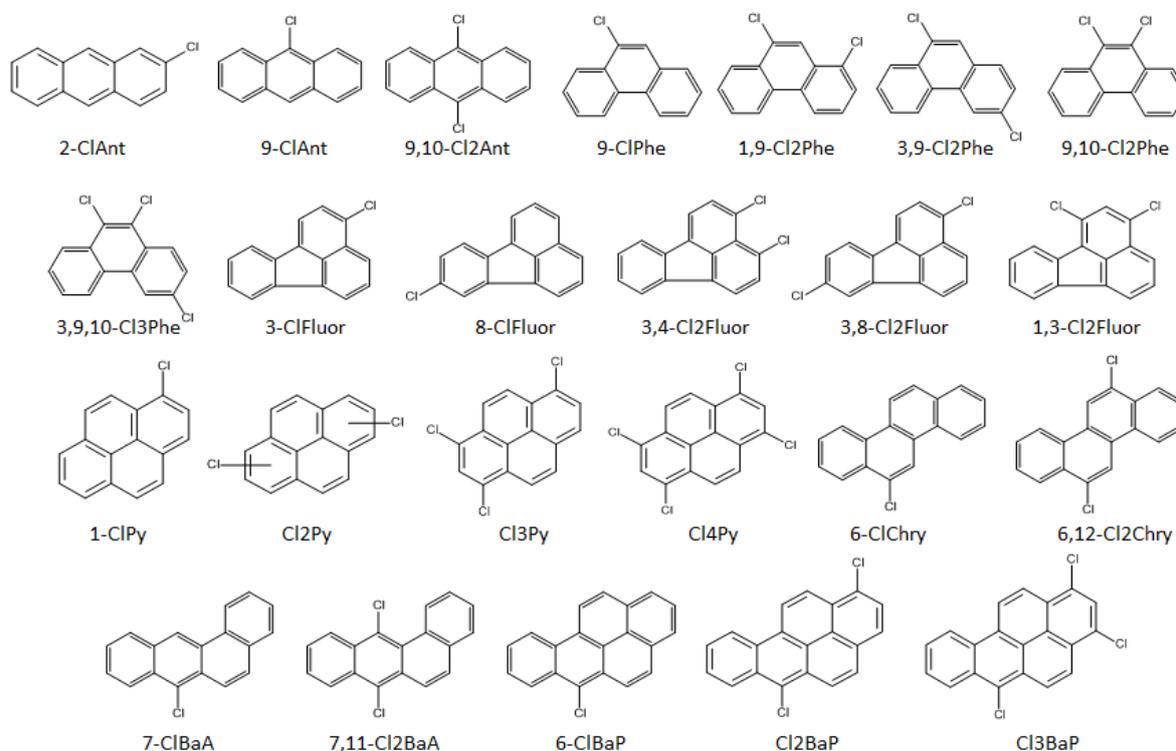


図5. ハロゲン化PAH標準物質

表2. GC/MSによるハロゲン化PAHsの分析条件

GC注入口温度	300 $^{\circ}$ C
注入方法	Pulsed splitless, 2 $\mu$ L
GC昇温条件	100 $^{\circ}$ C (1 min) $\rightarrow$ 25 $^{\circ}$ C/min (200 $^{\circ}$ C) $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min (300 $^{\circ}$ C) $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C (5 min)
キャリアガス	ヘリウム (99.999%)
流速	1.0 mL/min
イオン化法	EI or NCI
イオン源温度	300 $^{\circ}$ C (EI), 160 $^{\circ}$ C (NCI)
測定モード	SIM (EI, CI)
GCインターフ ェイス温度	280 $^{\circ}$ C (EI), 200 $^{\circ}$ C (NCI)
イオン化エネ ルギー	70eV (EI, CI)
検出器電圧	-1150 V (EI), -1200V (CI)
イオン化電流	200 $\mu$ A
CIガスフロー	メタン (99.9999%), 60%

表3. ハロゲン化PAHのSIM設定条件

No.	ハロゲン化PAH	定量イオン	確認イオン	No.	ハロゲン化PAH	定量イオン	確認イオン
1	9-ClPhe	212	214	15	Cl2Py	270	272
2	2-ClPhe	212	214	16	6-ClChry	262	264
3	9-ClAnt	212	214	17	7-ClBaA	262	264
4	3,9-Cl2Phe	246	248	18	Cl3Py	304	306
5	9,10-Ant	246	248	19	6,12-Cl2Chry	296	298
6	1,9-Cl2Phe	246	248	20	7,12-Cl2BaA	296	298
7	9,10-Cl2Phe	246	248	21	Cl4Py	338	340
8	3-ClFluor	236	238	22	6-ClBaP	286	288
9	8-ClFluor	236	238	23	Cl2BaP	320	322
10	1-ClPy	236	238	24	Cl3BaP	354	356
11	3,9,10-Cl3Phe	280	282	SS	Phe-d	188	187
12	1,3-Cl2Fluor	270	272	CS	Fluor-d	212	211
13	3,8-Cl2Fluor	270	272	CS	Pery-d	264	263
14	3,4-Cl2Fluor	270	272				

SS:シリジスパイク、CS:クリーンアップスパイク

一方、PAHsは16種の優先PAHs（16 USEPA Priority PAHs）を含む2～6環系24種のPAHsとし、AccuStandard Inc（USA）から混合溶液として購入した（図6）。PAHsのGC/MS分析条件ならびにSIM設定条件を表4ならびに表5に示す。

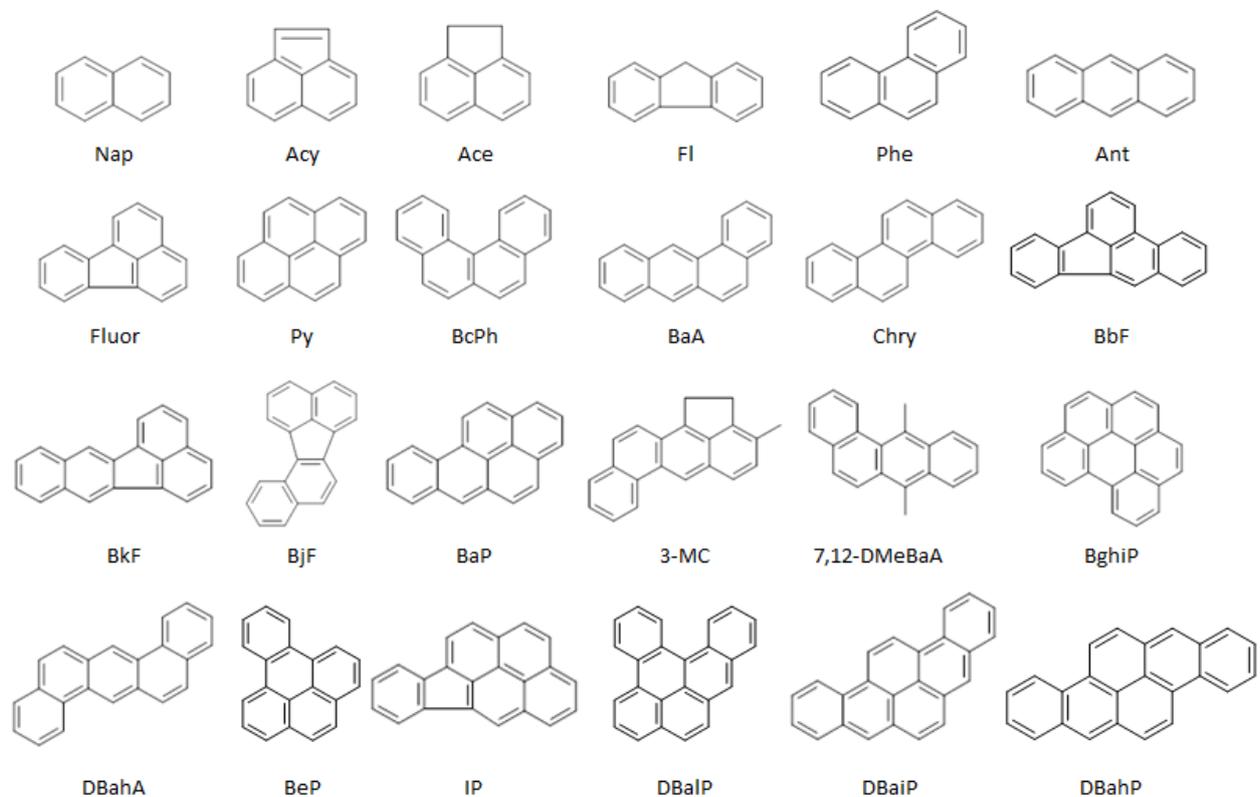


図6. PAH標準物質

表4. GC/MSによるPAHsの分析条件

GC注入温度	300°C
注入方法	Pulsed splitless, 2 $\mu$ L
GC昇温条件	70°C (3 min) $\rightarrow$ 20°C/min (240°C) $\rightarrow$ 5°C/min (310°C) $\rightarrow$ 310°C (10 min)
キャリアガス	ヘリウム (99.999%)
流速	1.0 mL/min
イオン化法	EI
イオン源温度	300°C
測定モード	SIM
GCインターフェイス温度	280°C
イオン化エネルギー	70eV
検出器電圧	-1000 V
イオン化電流	200 $\mu$ A

表5. PAHのSIM設定条件

No.	PAH	定量イオン	確認イオン	No.	PAH	定量イオン	確認イオン
1	Nap	128	127	15	7,12-DMeBaA	256	257
2	Ace	152	151	16	BeP	252	250
3	Acy	154	153	17	BaP	252	250
4	Fl	166	165	18	3-MeC	268	266
5	Phe	178	176	19	IP	276	274
6	Ant	178	176	20	DBahA	278	276
7	Fluor	202	200	21	BghiP	276	274
8	Py	202	200	22	DBaIP	302	300
9	BcPh	228	226	23	DBaIP	302	300
10	BaA	228	226	24	DBahP	302	300
11	Chry	228	226	SS	Phe-d	188	187
12	BbF	252	250	CS	Fluor-d	212	211
13	BkF	252	250	CS	Pery-d	264	263
14	BJF	252	250				

SS: シリンジスパイク、CS: クリーンアップスパイク

#### 6) 水溶性イオン成分の分析

水溶性イオン成分の分析はIC-8020システム（東ソー製）を用いて行った。分析対象物質はアニオン成分としてCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、カチオン成分としてNa<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の9種類とした。アニオン成分とカチオン成分の分析では使用するカラムが異なるため、別々に測定を行った。カラムならびに分析使用した溶媒組成を表XXに示す。なお、グルコン酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム、ホウ酸は和光純薬工業製特級品を用いた。グリセリンは米山薬品製特級品、アセトニトリルならびに硝酸は関東化学製特級品を使用した。

分析試料の調整は、捕集後冷凍保存から解凍された石英繊維フィルターからペルトポン

チ (2.5cmφ) を用いて一部をくり抜き、短冊状に裁断したものをを用いた。この試料をシリンジレスフィルタ内に入れ、超純水を1.00mL添加した後、フィルターろ過し抽出液をイオンクロマトグラフィー分析に供し、アニオン成分ならびにカチオン成分を分析した。

#### 7) 炭素成分の分析

熱分離・光学補正法による炭素成分の分析は、Sunset社製カーボンアナライザーを用いてIMPROVE法によって行い、透過強度によって補正した。温度はIMPROVE法に従い、ヘリウム雰囲気下で室温～120℃ (OC1), 120℃～250℃ (OC2), 250℃～450℃ (OC3), 450℃～550℃ (OC4), ヘリウム：酸素 (98:2) において、550℃ (EC1), 550℃～700℃ (EC2), 700℃～800℃ (EC3) へと上昇させた。また、光学補正により補正された炭素を補正炭素 (Py0C) とした。

#### 8) 重金属分析

重金属成分の分析はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDXRF) を用い、定量方法はFP法にて行った。詳細な分析条件を表6に示す。測定物質はS、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pbの12種とした。なお、精度管理としてEDXRFとICP-AESで同試料を定量したところ、EDXRF値/ICP-AES値の比は0.7 (S) ～2.5 (Mn) であった。

表6. EDXRFの分析条件

Instrument	Rigaku EDXL300
X-ray Source	Pd-50W
Detector	SDD (Silicon Drift Detector)
X-Ray Irradiation Area	20 mm-i. d.
Measurement Pressure	Vacuum (1 Pa)
Secondary targets	Mo: 50 kV - 1 mA (auto), 400 sec
	Cu: 50 kV - 1 mA (auto), 400 sec
	RX9 <sup>a</sup> : 25 kV - 0.7 mA (auto), 100 sec
Quantification Method	FP (Fundamental Parameter): RPF-SQX (Rigaku Profile Fitting - Spectra Quant X)

a. RX9 is a graphite crystal.

#### 9) 光化学反応試験

光照射を行う際の光源として、高圧水銀ランプ (UM-452、450W、ウシオ電機) および低圧UVランプ (ULO-4DQ、6W、ウシオ電機) を使用した。それぞれの光源の輝線スペクトルを図7に示す。高圧水銀ランプはpyrexガラス製の冷却管を使用することにより、290nm以下の波長の光を遮断し、主に可視域の光を照射した。一方、低圧 UV ランプは石英冷却管を使用し、紫外光の照射を行った。反応容器として、いずれの光源においても13×100mmの石英試験管を使用した。

PAHの光反応試験は、PyもしくはBaPをそれぞれ2.4mg、2.1mgをメタノール (特級、和光純薬) 25mLに溶解した後、さらにメタノールを用いて所定濃度に希釈してから実験に使用

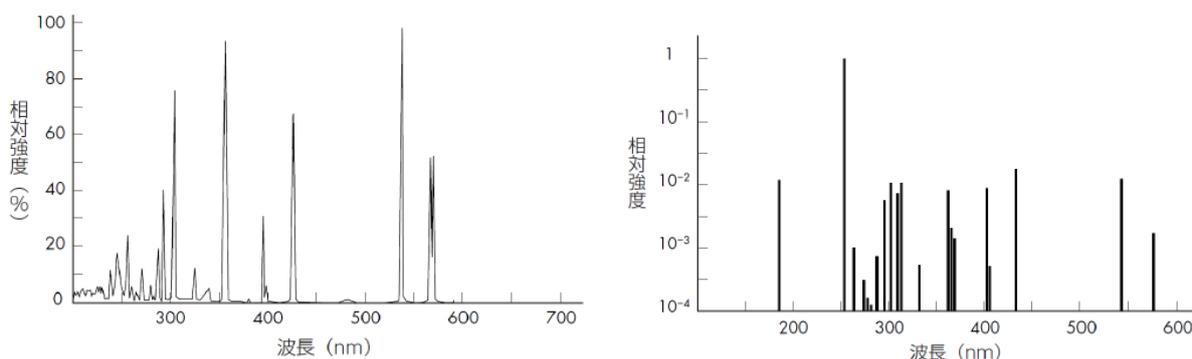


図7. 高圧水銀ランプ（右）と低圧UVランプ（左）の輝線スペクトル

した。塩化ナトリウム（特級、和光純薬）は所定濃度となるようmilli-Q100mLに溶解した。塩化鉄（II）を使用する際は、作成した塩化ナトリウム水溶液100mLに対し2mgを溶解した。作成したPy溶液あるいはBaP溶液と塩化ナトリウム水溶液を1:3の割合で混合した後、塩酸あるいは硝酸を用いてpH調整を行った。pH調整を行った溶液から4mlを石英試験管に移し、水温を $25 \pm 1$  °Cにコントロールした反応水槽内でturntable photoreactorを用い、一定時間光照射を行った。反応槽の構成を図8に示す。光照射後、反応溶液から200 $\mu$ Lを分取し、100 $\mu$ LをHPLC-蛍光検出器（島津製）に供した。また、光反応生成物を同定するため、反応溶液に対し、n-ヘキサン1mLを添加した後、ボルテックスを用いて攪拌し、遠心分離（3,000rpm、5分）を行った後、上層を回収し、必要に応じて窒素気流下で濃縮後2 $\mu$ LをGC/MS（Varian 450-GC/Varian 240MS、scanモード）分析に供した。

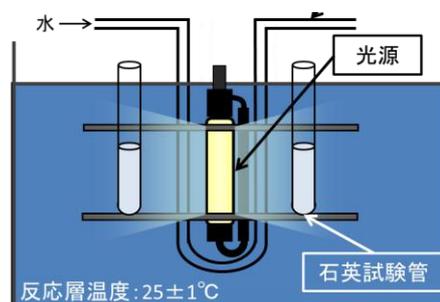


図8. 光化学反応装置の概略図

#### 10) PMF解析

発生源解析は、各分析成分濃度データをPositive Matrix Factorization (PMF) 法にて解析し、算出された各因子成分から推定した。本解析はフリーソフトウェアEPA-PMF3.0（米国環境保護庁）を用いた。検出下限値未満の成分濃度は検出下限値の半値に置き換え、検出下限値未満の割合が20%以上の成分はモデルから除外した。また、誤差データは各成分における検出下限値及び相対標準偏差を用いた。

## 4. 結果及び考察

### (1) ハロゲン化芳香族類の標準品合成ならびに環境分析評価

#### 1) ハロゲン化PAHs標準品の合成

現在、ハロゲン化PAHsとして1~2塩素原子が置換したPAHが数種市販されている。今後ハロゲン化PAHsの環境調査や生体毒性など環境・生体影響を明らかにするためにはより多くの物質の定量が不可欠である。そこで本研究ではより高塩素置換体の合成に着手した。塩素化反応は所定のPAH

に塩素化剤を投与し、PAH骨格上塩素原子を直接置換する方法を採用した。塩素化剤には塩素ラジカルを生成するN-クロロコハク酸イミド、もしくは求核置換反応で進行する塩化スルフルルを用いた。塩素置換数が4以上の高塩素化Pheの合成は、Phe 100mgをクロロホルムに溶解し、塩素化剤としてN-クロロコハク酸イミドを添加（100 mg）し、60℃にて反応を行った。3塩素化Pheまでは数時間の反応で進行したが塩素置換数4以上のPheは数日間反応させても合成されなかった。そこでN-クロロコハク酸イミドを逐次添加（～5000mg）させ、反応を継続した。その結果、反応が2週間を過ぎたあたりから4塩素置換体の生成が始まり、最終的に4週間反応させたところ、4～6塩素置換体のPheが合成された（図9）。反応終了後、溶媒を除去し反応生成物をメタノール/水で再結晶を試みたが、結晶の成長は確認されなかった。そこでODSカラムを用いてHPLCによる分取を試みた。その結果、4塩素化Pheと5塩素化Pheが分取されたが、複数の異性体を除去することができず、純度は何れも80%以下であった。そのため4塩素以上の塩素化Pheは標準品から除外した。

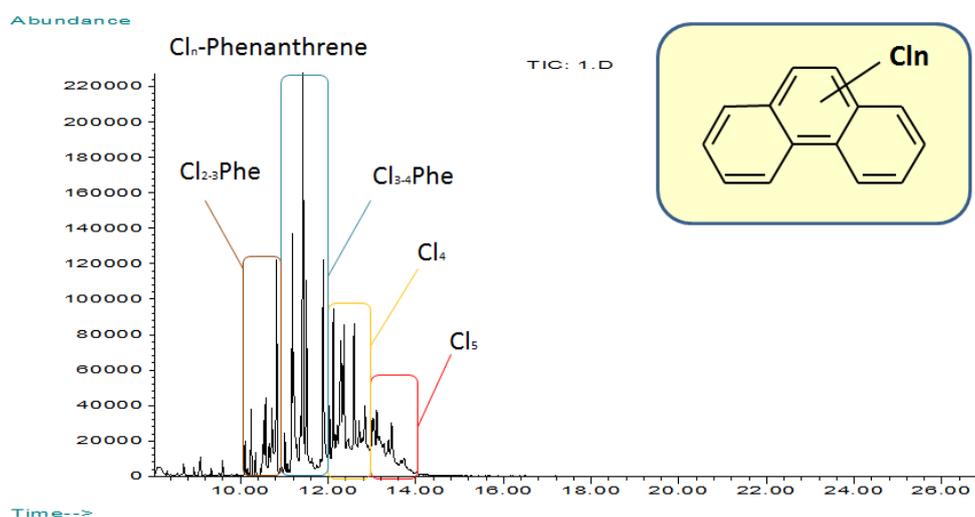


図9. Pheの塩素化反応生成物のGC/MSクロマトグラム

次に、塩素置換数が3以上の高塩素化Pyの合成は、Py 200mgをクロロホルムに溶解し、塩素化剤としてN-クロロコハク酸イミド4000mgを逐次添加し、60℃にて反応を行った。3日間反応させた後、溶媒を除去し、反応生成物をメタノール/水で再結晶を試みたところ、3塩素化Pyと4塩素化Pyがそれぞれ分別でき、純度はそれぞれ98%、95%であった。GC/MSで反応生成物を確認したところ、それぞれ推定される分子量に由来するマスフラグメントが確認できた（図10、図11）。これらの化合物は電子密度計算より1,3,6-trichloropyreneならびに1,3,6,8-tetrachloropyreneと推定した。

2塩素化BaPの合成は、BaP 100mgを炭酸プロピレン5mlに溶解させ、塩素化剤としてN-クロロコハク酸イミド100mgを添加し100℃、2時間反応を行った。反応終了後、メタノール/水で再結晶を行い、ガラスフィルターでろ過後、反応生成物を得た。更に反応生成物をクロロホルムに溶解させODSカラムを用いてHPLCによる分取を行った。各フラクションをGC/MSで確認したところ、推定される分子量に由来するマスフラグメントが確認できた（図12）。分取後の生成物の純度は96%であった。電子密度計算より本化合物は1,6-dichlorobenzo[a]pyreneと推定した（図12）。

3塩素化BaPの合成は、2塩素化BaPの合成と同様にN-クロロコハク酸イミドを塩素化剤に用いて反応を行った。しかしながら1週間以上反応を継続しても3塩素置換体まで進行しなかった。そこ

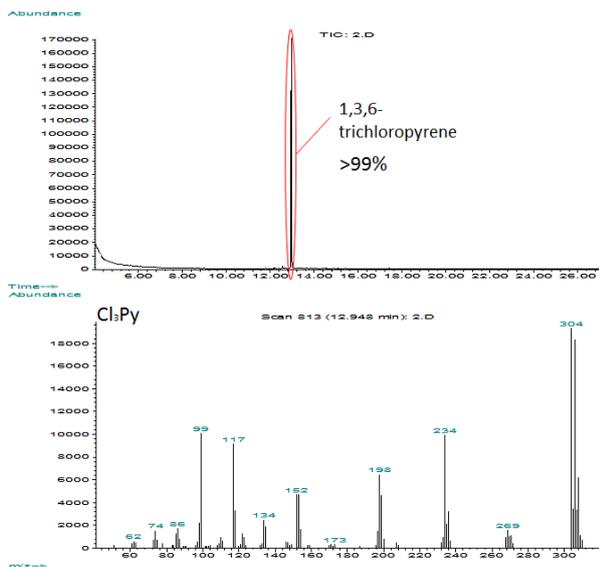


図10. 1,3,6-trichloropyreneのGC/MS  
クロマトグラム

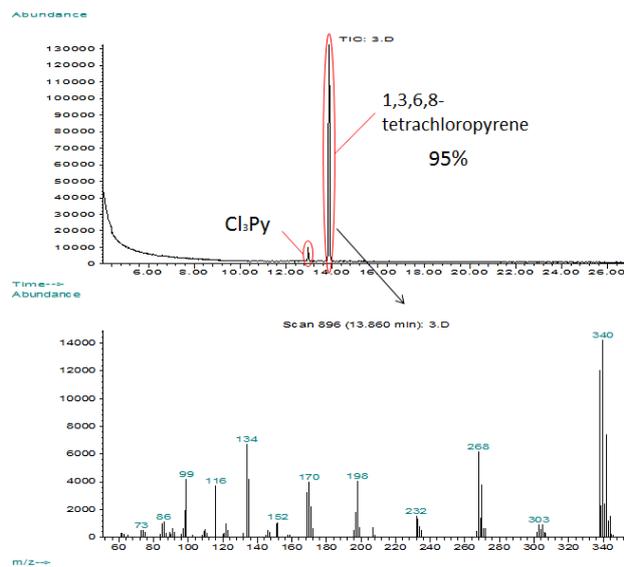


図11. 1,3,6,8-tetrachloropyreneの  
GC/MSクロマトグラム

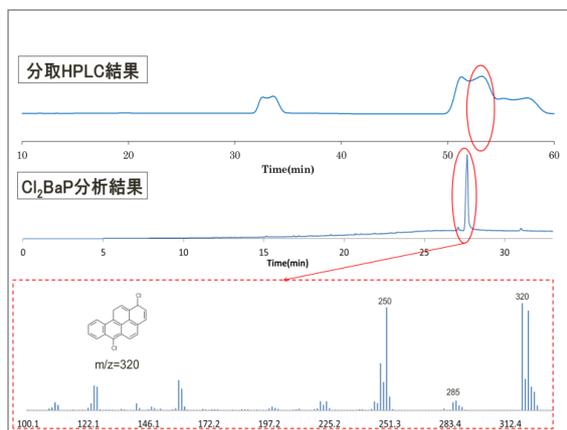


図12. HPLC分取によって得られた  
1,6-dichlorobenzo[a]pyrene

で、塩素化剤を塩化スルフリル (700 mg) に変えて、BaP100mgをクロロホルムに溶解した溶液に滴下し室温にて反応を行ったところ極めて短時間 (約10秒) で3塩素置換体が生成された。反応溶液をメタノール/水で再結晶を行い、反応生成物を回収し、GC/MSで分析したところ、推定される分子量に由来するマスフラグメントが確認できた (図13)。電子密度計算より本化合物は1,3,6-trichlorobenzo[a]pyreneと推定した (図13)。また、その純度は99%であったため、HPLCによる生成を行わず、再結晶物を乾燥させ、Cl3BaP標準品とした。

以上の結果より、塩素化剤としてN-クロココハク酸イミドは1~2塩素置換体の合成、塩化スル

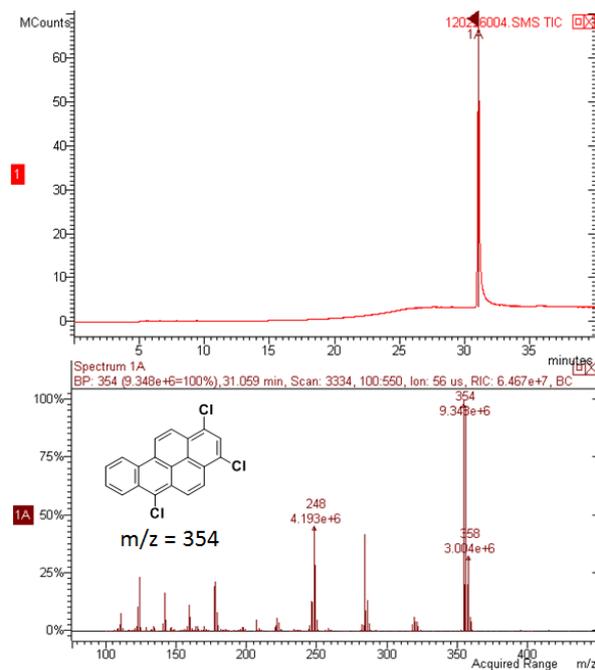


図13. 1,3,6-trichlorobenzo[a]pyreneの  
GC/MSクロマトグラム

フリルは短時間で高塩素置換体の合成に有効であることが示唆された。

## 2) 分析条件の検討

ハロゲン化PAHsの分析条件の確立に当たり、はじめに分析カラムの性能評価を行った。分析カラムには5%ジフェニルー95%ジメチルポリシロキサンで統一した低極性カラムを用い、各社相当品で比較した。上記GC条件においてハロゲン化PAHs混合標準溶液をGC/MSに供したところ、Inert Cap 5MS/NP (GLサイエンス社製) では全ての分析対象物質に対し良好な分離を示したが、VF-5MS (バリアン製) では分離が不十分であり、またノイズによるピーク強度の低下がみられた (図14)。よって以降の実験では分析カラムにInert Cap 5MS/NP を用いて評価した。

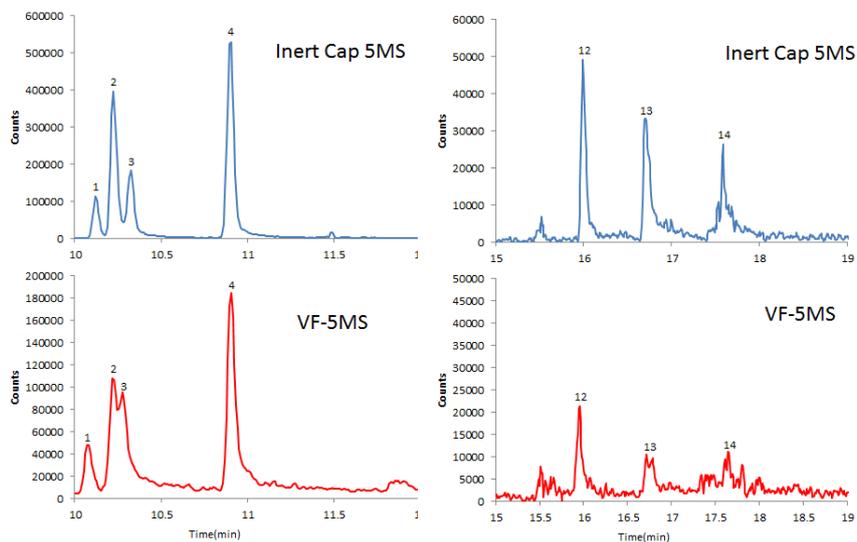


図14. Inert Cap 5MSカラムならびにVF-5MSカラムによるハロゲン化PAHsのGC/MSクロマトグラム (クロマト上の数字は表3参照)

次に、GC/MSにおけるMSの設定条件を検討した。はじめに、MS側の検討項目として、EI法 (電子イオン化法) におけるイオン化エネルギーとハロゲン化PAHs分析の感度変化について検討した。イオン化エネルギーの設定値を26eV～70eVの間で比較しところ、イオン化エネルギーの違いによるハロゲン化PAHsのクロマトグラムの感度に大きな違いは見られなかった (図15)。

次に、検出器電圧の変

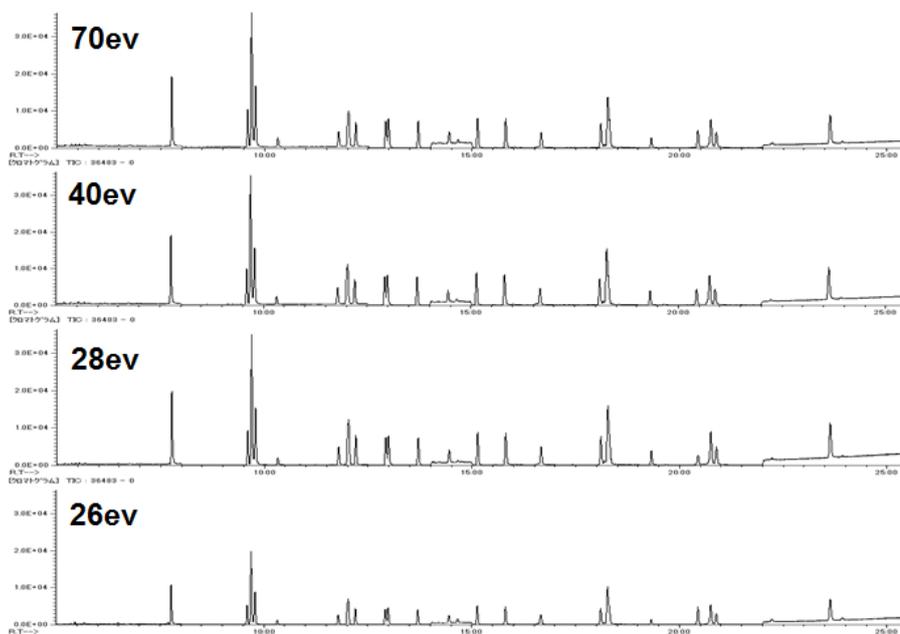


図15. イオン化エネルギー変化におけるハロゲン化PAHsのGC/MSクロマトグラムの比較

化による感度変動について検討した。検出器電圧は-1100～-1300Vにおいて変化させたところ、ハロゲン化PAHsにピーク強度の変化が見られた。とくに検出器電圧を-1150Vにした時、最も多くの物質が最も高いS/N比を示すことがわかった(図16)。よってGC/MSを用いたハロゲン化PAH分析において、イオン化電圧がその分析感度に大きく影響を与えることが判明し、本研究ではGC/MSの最適条件

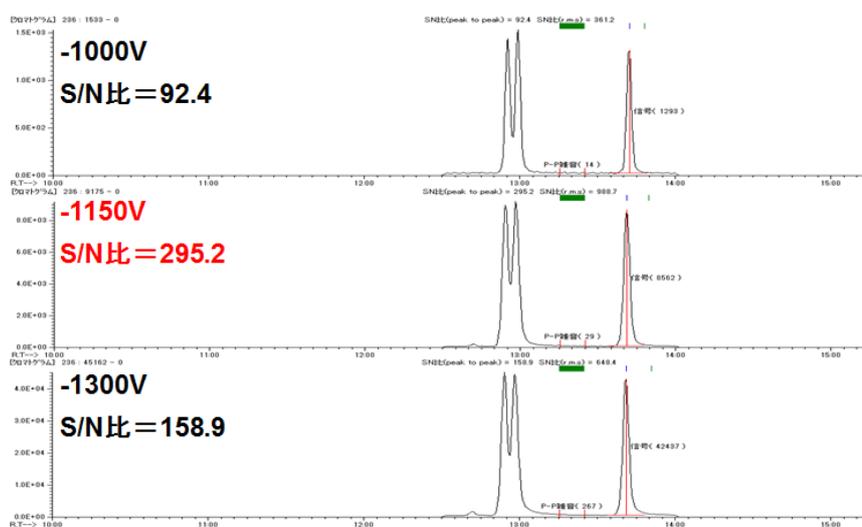
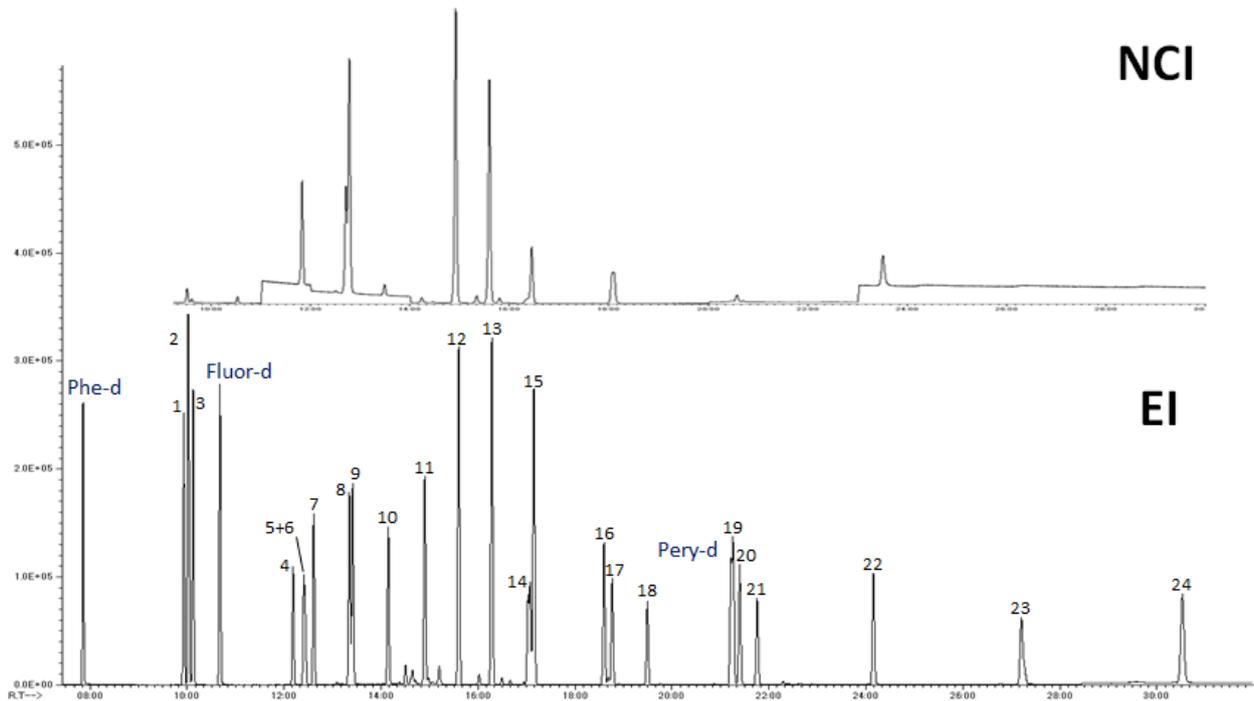


図16. 検出器電圧変化におけるハロゲン化PAHsのGC/MSクロマトグラムの比較

として検出器電圧を-1150V、イオン化エネルギーを70eVに設定した。

次に、MSのイオン化法として、塩素化合物など電子親和性を有する化合物を選択的かつ高感度に分析するイオン化法としてNCI法(負化学イオン化法)を検討した。NCI法におけるMSの設定項目として上記EI法と同様に検討したところ、NCI法ではイオン化エネルギーならびに検出器電圧の違いで感度に大きく影響を与えることはなかった。そこでNCI法では検出器電圧を-1200V、イオン化エネルギーを70eVに設定した。一方、CIガス(メタン)の流量で感度は大きく変動した。しかしながら本装置ではMSの真空度の変化に伴うCIガスの流速が変動を厳密に制御することが不可能であったため、初期設定値を60%とし、CIガス流量による感度変動の検討は省略した。これらMSの条件を種々検討したところ、一部のハロゲン化PAHではEI法に比べ感度が上昇する物質も見られたが、反対にイオン化されない物質もあることが明らかとなった(図17)。しかしながら、実際に大気試料をEI法とNCI法で分析したところ、EI法では夾雑物の影響を受けているCl2PyがNCI法では夾雑物の影響を受けずに高感度で測定できた(図18)。よって、EI法では全てのハロゲン化PAHsを検出することが可能ではあるが、夾雑物の影響を受けやすく、その一方で、NCI法では測定できるハロゲン化PAHsに限られるが、高感度に測定できる特徴があることがわかった。今後、ハロゲン化PAHsの分析においては低濃度試料や土壌などの夾雑物を多く含んだ試料にはNCI法、多成分分析を行うにはEI法といった、分析試料で分析法を選択することが必要だと思われる。

次に、分析法の精度管理として検出下限値を算出した。検出下限値はS/N=10程度の標準混合溶液を6回分析し、その標準偏差より求めた。その結果、EI法では0.07 pg (9-ClPhe)～3.3 pg (Cl3BaP)、NCI法では0.02 pg (1,3-Cl2Fluor)～4.4 pg (9-ClAnt)であった(表7)。EI法の場合、測定物質の分子量が増加するにつれて、感度が低下する傾向が見られた。一方NCI法では、塩素置換数と感度に関連性は認められなかったため、分子構造によって大きくイオン化が左右されることが示唆された。また、検出下限値で比較すると、以前に報告された高分解能GC/MSの結果よりも高感度に検出される物質が存在した<sup>1)</sup>。すなわち、夾雑物の除去を的確に行えば四重極型GC/MSを用いても十分に測定可能であることが示唆された。



No.	Compound	NCI	No.	Compound	NCI	No.	Compound	NCI
1	9-Chlorophenanthrene	x	9	8-Chlorofluoranthene	⊙	17	7-Chlorobenz[a]anthracene	
2	2-Chloroanthracene		10	1-Chloropyrene		18	Trichloropyrene	
3	9-Chloroanthracene		11	3,9,10-Trichlorophenanthrene		19	6,12-Dichlorochrysene	x
4	3,9-Dichlorophenanthrene	x	12	1,3-Dichlorofluoranthene	⊙	20	7,12-Dichlorobenz[a]anthracene	
5	9,10-Dichloroanthracene	x	13	3,8-Dichlorofluoranthene	⊙	21	Tetrachloropyrene	
6	1,9-Dichlorophenanthrene		14	Dichloropyrene		22	6-Chlorobenz[a]pyrene	⊙
7	9,10-Dichlorophenanthrene		15	3,4-Dichlorofluoranthene	⊙	23	Dichlorobenz[a]pyrene	?
8	3-Chlorofluoranthene	⊙	16	6-Chlorochrysene	x	24	Trichlorobenz[a]pyrene	?

図17. EI法ならびにNCI法におけるハロゲン化PAHsのGC/MSクロマトグラムの比較

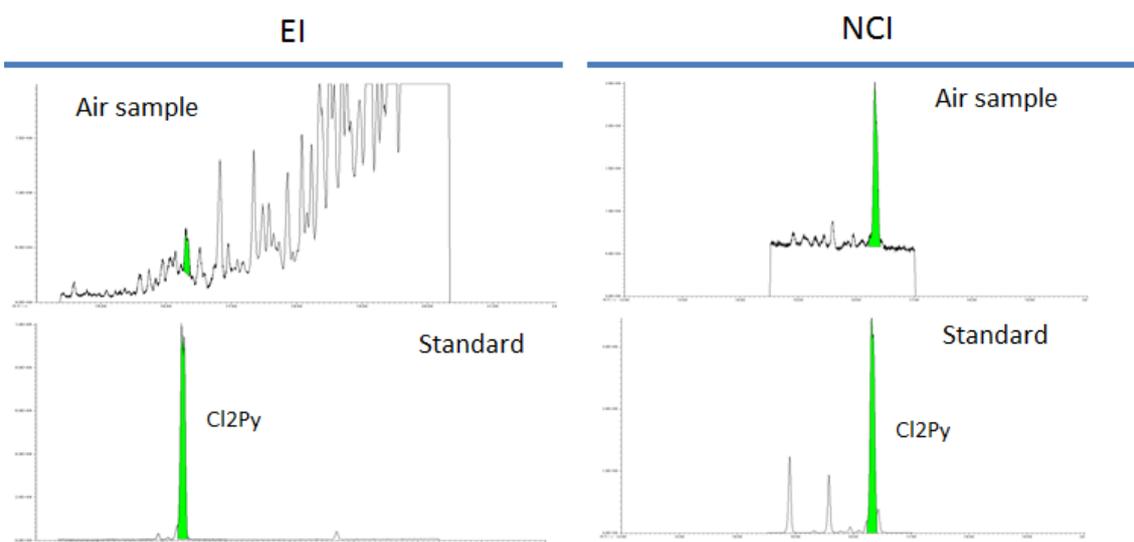


図18. EI法ならびにNCI法を用いた大気粉塵中のCl<sub>2</sub>PyのGC/MSクロマトグラムの比較

表7. EI法ならびにNCI法によるハロゲン化PAHsの検出下限値

Compound	GC/MS-EI (This study)	GC/MS-NCI (This study)	HRGC/HRMS (Horii et al., 2008)
9-Chlorophenanthrene	0.07	×	0.08
2-Chloroanthracene	0.07	4.36	0.09
9-Chloroanthracene	0.07	4.40	0.06
3,9-Dichlorophenanthrene	0.11	×	0.09
9,10-Dichloroanthracene	0.12	0.36	0.10
+1,9-Dichlorophenanthrene	0.13	×	0.09
3-Chlorofluoranthene	0.09	0.30	0.06
8-Chlorofluoranthene	0.09	0.12	0.04
1-Chloropyrene	0.11	1.08	0.07
3,9,10-Trichlorophenanthrene	0.23	1.92	0.09
1,3-Dichlorofluoranthene	0.22	0.02	0.09
3,8-Dichlorofluoranthene	0.24	0.03	0.09
Dichloropyrene	0.48	—	—
3,4-Dichlorofluoranthene	0.30	0.09	0.13
6-Chlorochrysene	0.09	×	0.10
7-Chlorobenz[a]anthracene	0.12	0.18	0.15
Trichloropyrene	0.48	—	—
6,12-Dichlorochrysene	0.28	×	0.11
7,12-Dichlorobenz[a]anthracene	0.30	0.17	0.11
Tetrachloropyrene	0.26	—	—
6-Chlorobenzo[a]pyrene	0.22	0.66	0.27
Dichlorobenzo[a]pyrene	0.68	—	—
Trichlorobenzo[a]pyrene	3.30	—	—

単位: pg, ×: 未検出, —: 未測定

### 3) 前処理条件の検討

分析試料の前処理として、今回4種類の前処理カラム（Silica gel、Sulfoxide、Alumina、Active-Carbon）を用いて、溶出試験ならびに夾雑物の除去性能について検討した。Silica gel、Sulfoxide、Aluminaの各カラムの溶出溶媒にはヘキサンもしくは10%ジクロロメタン／ヘキサンを用いてハロゲン化PAHsの保持力の違いを検討した。

Silica gelを担体としてヘキサンを溶出溶媒にして上記化合物の溶出試験を行ったところ、何れもヘキサンを12mL通液させることで完全に溶出された。このとき、各化合物の回収率は86%~97%と良好な結果であった。また、同担体において、溶出溶媒に10%ジクロロメタン／ヘキサンを用いた時には上記化合物の溶出時間は若干早まり、10mlの通液量で完全に溶出された（図19）。またこの時の回収率は87%~100%と良好な結果が得られた。両者の溶出パターンを比較すると、ヘキサンのみでは通液量によって各物質によって溶出パターンが異なっていたが、10%ジクロロメタン／ヘキサンを溶出溶媒に用いると通液量が4ml未満で対象としたすべての化合物が溶出することがわかった。夾雑物を除去する目的からしても、silica gelを前処理カラムに用いる際はヘキサン100%で溶出することが望ましいと思われる。

次にSulfoxideカラムによる溶出試験を検討した。ヘキサンを溶出溶媒にしたときには全ての化

化合物が溶出するのに22mlの通液量を要した(図19)。また、この時の回収率は82%~116%であった。一方、溶出溶媒に10%ジクロロメタン/ヘキサンを用いた時は、全ての化合物が溶出するのに14mlの通液量を要した。この時の回収率は82%~125%であった。Sulfoxideカラムをsilica gelカラム同様に10%ジクロロメタン/ヘキサンを溶出溶媒に用いると対象としたハロゲン化PAHsの保持力が低下することがわかった。本実験の結果から、Sulfoxideカラムにおいてもヘキサン100%で溶出することが望ましいと思われる。

次にAluminaカラムによる溶出試験を検討した。ヘキサンを溶出溶媒にしたとき、40ml通液しても対象の化合物は全く溶出されなかった(図19)。一方、溶出溶媒に10%ジクロロメタン/ヘキサンを用いた時は、全ての化合物が溶出するのに8mlの通液量を要した。この時の回収率は89%~107%であった。Aluminaカラムはヘキサンに10%ジクロロメタンを溶解させるだけでハロゲン化PAHsの溶出は劇的に変化するため、クリーンアップ操作に用いるときは溶媒の調整に十分配慮する必要があると思われる。

最後に、Active-carbonカラムを検討した。被験試料をactive-carbonに添加後、10%アセトン/ヘキサン、もしくは10%ジクロロメタン/ヘキサン10mlを通液させ、カラムを反転させトルエンにて溶出を行った。その結果、トルエン16mlで目的の化合物は全て溶出された(図19)。この時の回収率は89%~124%であり、溶出パターンは、はじめにヘキサン、もしくは10%ジクロロメタン/ヘキサンの溶媒を用いた場合において何れも大きな違いは見られなかった。

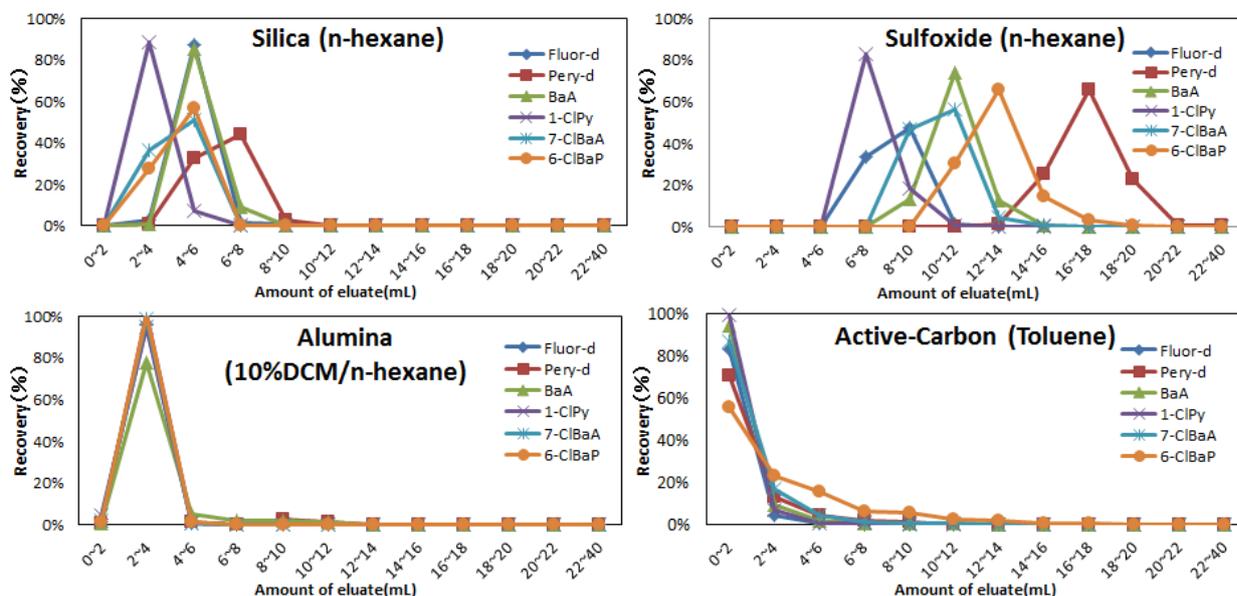


図19. Silica gelカラムによる溶出パターン

各前処理カラムによるハロゲン化PAHsの溶出挙動が確認されたため、次に実際の環境大気試料を用いてクリーンアップの効果を検討した。クリーンアップはsilica gel単独、もしくはSilica gelとSulfoxide、Alumina、Active-carbonの組み合わせで評価を行った。その結果、充填剤の違いによる各ハロゲン化PAHsのSIMクロマトの差はほとんど確認できなかった(図20)。その一方で、TICクロマトにおいてSilicaとActive-carbonを充填剤に使用したクリーンアップ法は低分子化合物の夾雑物が除去された(図21)。これらの結果から、大気試料中のハロゲン化PAHs分析におい

ではSilica gelのみのクリーンアップでも効果的であり、この操作に加えてActive-carbonを用いてクリーンアップを行うことでさらに低分子物質由来の夾雑物除去に効果があることが示唆された。

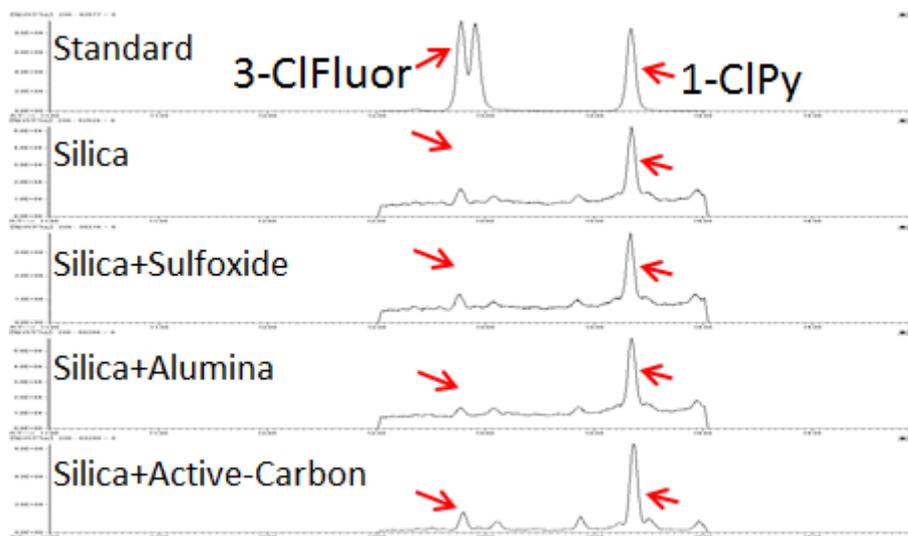


図20. クリーンアップ後の大気粒子SIMクロマトグラム ( $m/z=236$ )

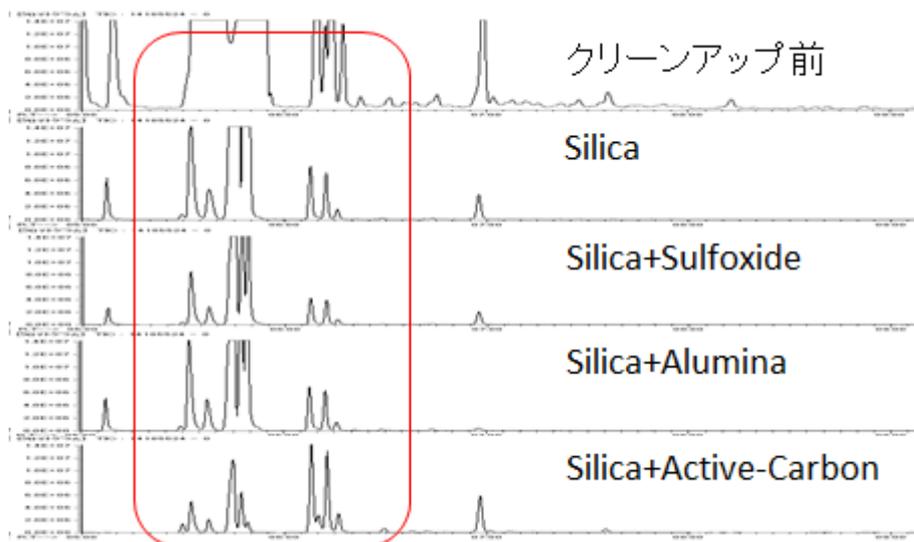


図21. クリーンアップ後の大気粒子TICクロマトグラム

以上の結果、大気試料におけるハロゲン化PAHsならびにPAHsの分析は、クリーンアップはSilica gelを用いn-hexaneにて溶出後、それぞれの物質群で構築されたGC/MS条件にて行った。また、クロマトグラムによる確認後、必要に応じてActive-carbonによるクリーンアップを追加することにした。

#### 4) 大気粒子中のハロゲン化PAHs濃度

これまでの分析条件の検討により確立されたGC/MS分析条件を用いて、環境大気中の浮遊粒子におけるハロゲン化PAHs濃度の測定を行った。表8にはサンプリング期間における工業地帯と都

市部のTSP中の各ハロゲン化PAH濃度の平均値、変動係数、最小値、最大値の結果を示す。

本研究では対象とした24種全てのハロゲン化PAHが検出された。工業地帯と都市部ともに、検出されたC1ハロゲン化PAHの中では6-ClBaPが最も高濃度であり、それぞれ平均で7.2pg/m<sup>3</sup>、4.4pg/m<sup>3</sup>であった。また、総ハロゲン化PAHsの平均濃度は工業地帯で20.7pg/m<sup>3</sup>、都市部で13.7pg/m<sup>3</sup>であった。図22に工業地帯と都市部におけるTSP中の総ハロゲン化PAHs濃度の結果を示す。測定期間において、工業地帯、都市部、両地点ともに夏季に比べ冬季にハロゲン化PAHs濃度が増加する傾向が見られた。この結果より、大気粒子中のハロゲン化PAHsは光分解による減衰、ガス-粒子分配、季節的な発生源など様々な要因により季節変動を示す物質であることが示された。また、工業地帯では11月から2月にかけて突発的に高濃度になる週が観測されたが、このような傾向は都市部では認められなかった。また、両地点における総ハロゲン化PAHs濃度の差を時系列で明らかにしたところ、夏季では両地点にほとんど濃度差は見られなかったが、冬季から春季にかけて工場地帯の方が高濃度になる結果を示した。両地点を比較すると、測定期間の平均で約1.5倍工場地帯の総ハロゲン化PAHs濃度が高い結果であった。よって、ハロゲン化PAHsに特有で季節的な発生源が工業地帯に存在していると思われる。

表8. TSP中のハロゲン化PAH濃度 (pg/m<sup>3</sup>)

ClPAH	Industrial site				Urban site			
	Mean	SD	min	max	Mean	SD	min	max
9-ClPhe	0.53	0.26	0.20	1.98	0.40	0.22	nd	1.79
2-ClAnt	0.42	0.12	0.17	0.81	0.42	0.12	0.16	0.73
9-ClAnt	0.20	0.12	0.02	0.68	0.11	0.09	nd	0.31
3,9-Cl2Phe	0.01	0.03	0.00	0.12	0.03	0.05	nd	0.12
9,10-Cl2Ant+1,9-Cl2Phe	0.14	0.11	nd	0.63	0.14	0.06	0.04	0.26
9,10-Cl2Phe	0.12	0.08	0.05	0.65	0.12	0.05	nd	0.32
3-ClFlu	0.63	0.35	0.09	1.50	0.51	0.30	0.05	1.27
8-ClFlu	0.15	0.09	0.02	0.48	0.14	0.09	nd	0.53
1-ClPy	3.02	1.33	0.76	7.35	1.97	0.89	0.49	3.88
3,9,10-Cl3Phe	0.23	0.29	nd	2.13	0.21	0.11	nd	0.46
1,3-Cl2Flu	0.04	0.06	nd	0.20	0.10	0.13	nd	0.44
3,8-Cl2Flu	0.27	0.25	0.08	1.77	0.21	0.13	nd	0.55
Cl2Py	0.53	0.27	0.06	1.33	0.43	0.18	0.19	0.81
3,4-Cl2Flu	0.31	0.20	nd	1.08	0.27	0.12	0.09	0.91
6-ClChry	0.81	0.68	nd	4.47	0.35	0.16	nd	0.72
7-ClBaA	2.12	1.30	0.56	6.22	1.11	0.49	0.39	2.42
Cl3Py	0.55	0.57	nd	3.97	0.50	0.22	nd	0.98
6,12-Cl2Chry	0.05	0.05	nd	0.20	0.17	0.08	nd	0.40
7,12-Cl2BaA	0.12	0.08	nd	0.38	0.09	0.09	nd	0.24
Cl4Py	0.43	0.40	0.10	1.85	0.45	0.23	nd	1.15
6-ClBaP	7.16	7.11	1.26	45.95	4.38	3.08	0.67	15.69
Cl2BaP	2.13	4.14	0.20	32.35	1.50	1.62	0.14	9.49
Cl3BaP	0.69	0.92	nd	7.03	0.46	0.46	0.05	2.29
Total ClPAH	20.67	14.61	5.67	104.78	13.71	7.30	nd	33.68

次に、両地点におけるハロゲン化PAHsの組成比について検討した。その結果を図23に示す。ハ

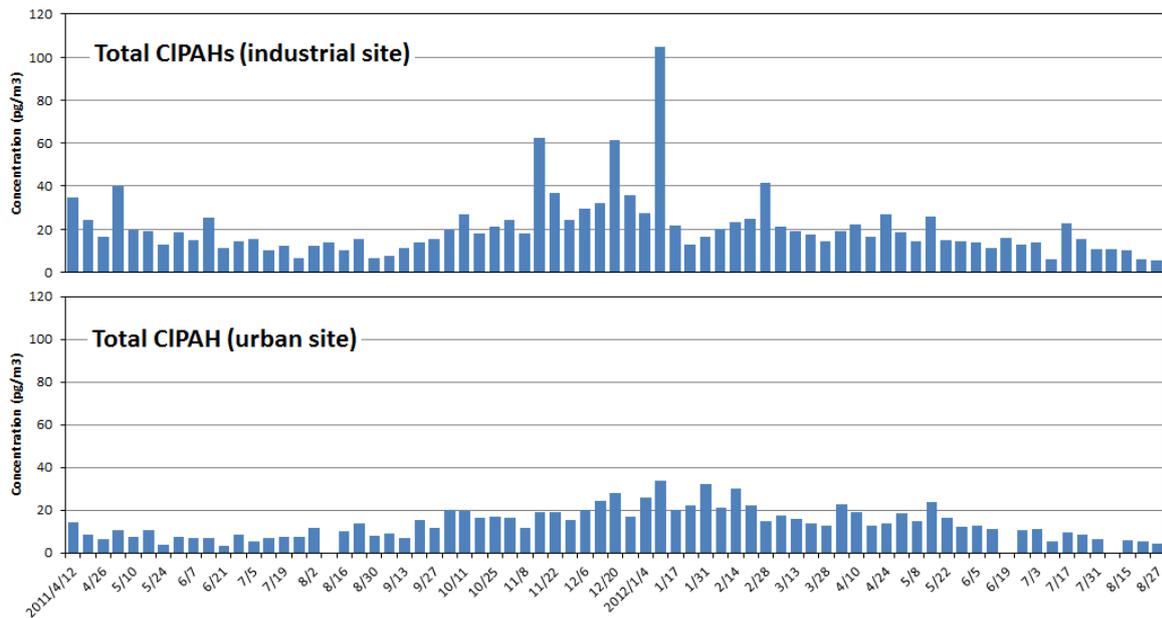


図22. TSPにおける総ハロゲン化PAHs濃度の時系列変化

ロゲン化PAHsの中で6-ClBaPの濃度組成比が最も高く、工業地帯と都市部でそれぞれ35%、32%であり、次いで1-ClPyが高い割合（14～15%）で存在していた。本研究では、BaPの2～3塩素置換体（Cl2BaP, Cl3BaP）を初めて大気中から検出し、それらと6-ClBaP（1塩素置換体）と合わせるとハロゲン化PAHsの主要成分（全体の45～48%）であることを明らかにすることができた。また、両地点の組成比を比較すると、工業地帯の方が都市部に比べて組成の変動が大きい傾向が見られた。すなわち、工業地帯では都市部よりもハロゲン化PAHsの発生

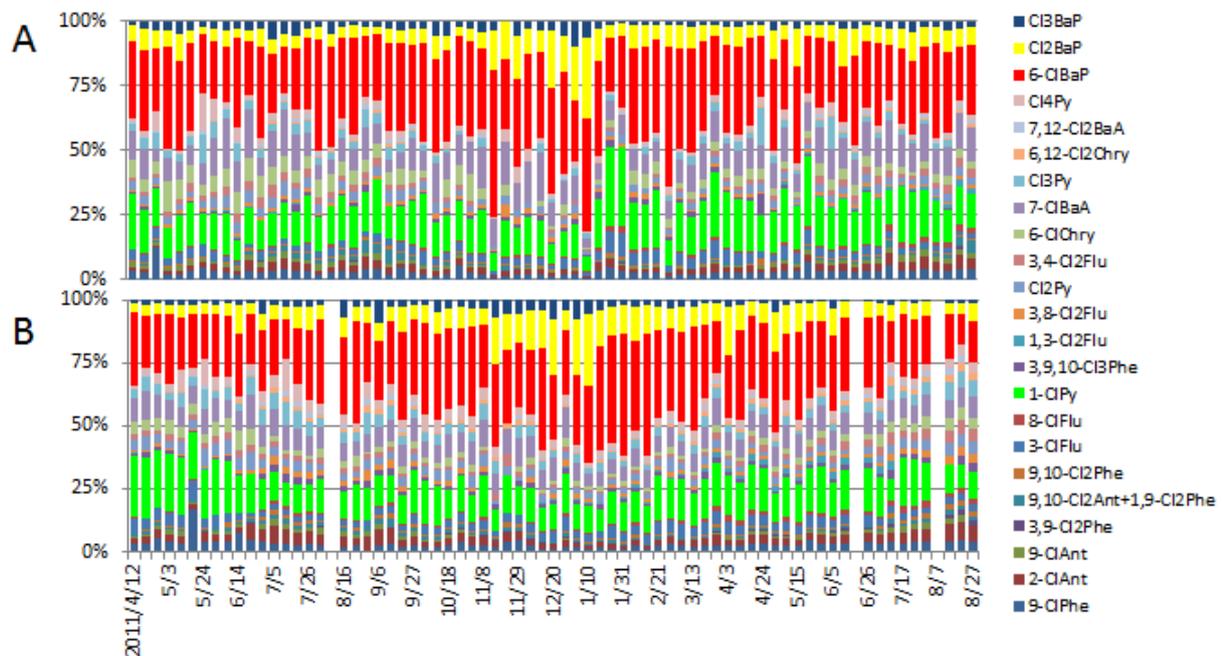


図23. TSPにおけるハロゲン化PAHs濃度組成比（A:工業地帯、B:都市部）

源に強く影響を受けていると思われる。さらにハロゲン化PAHsの濃度結果と比較すると、濃度が上昇する冬季にはC12BaPやC13BaPの割合が増加する傾向が見られた。よって、これらBaP塩素置換体は季節的な発生源から排出され、全体のハロゲン化PAHs濃度上昇を引き起こしていると思われる。そこで、BaP塩素置換体が両地点における大気C1PAHsの濃度差にどの程度寄与しているか検討した。図24には、横軸に工業地帯から都市部の総ハロゲン化PAHs濃度を差し引いた値を示し、縦軸には工業地帯のBaP塩素置換体濃度ならびに1-C1Py濃度の値でプロットした結果を示す。この結果、両地点におけるハロゲン化PAHsの濃度差は工業地帯のBaP塩素置換体濃度と有意な相関を示すが、1-C1Pyは有意な相関を示さなかった。このことは、工業地帯におけるハロゲン化PAHsの濃度変動はBaP塩素置換体が大きく寄与していることを示唆している。言い換えれば、BaP塩素置換体の発生源を明らかにし、大気濃度を制御することができれば、大気ハロゲン化PAHs濃度低減に大きく貢献できると思われる。

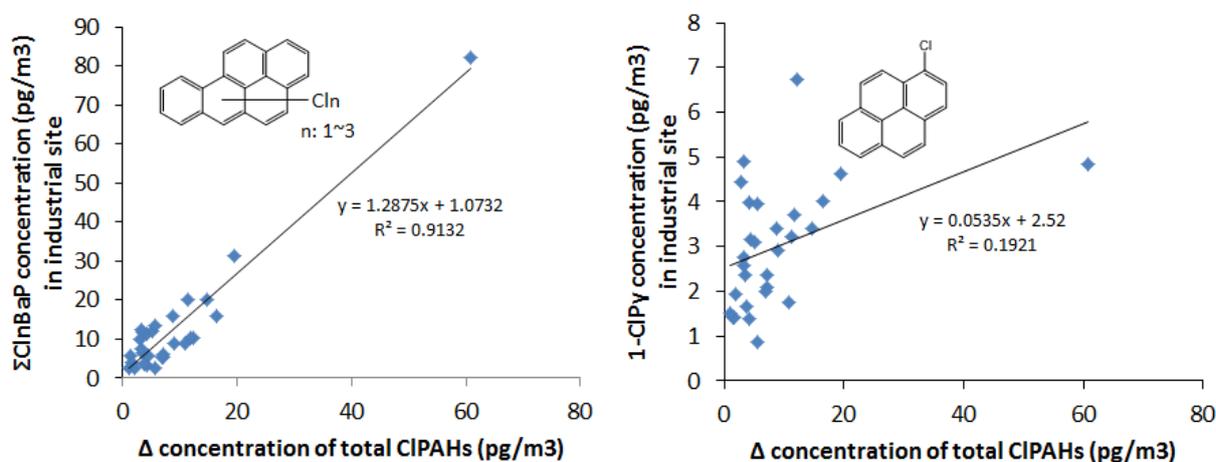


図24. 工業地帯と都市部の総ハロゲン化PAHs (C1PAHs) 濃度差と工業地帯における6-ClBaP濃度 (左) と1-ClPy濃度 (右) の関係

さらに工業地帯から都市部の総ハロゲン化PAHs濃度を差し引いた値を時系列で示したところ、2012/1/10～17まで捕集された大気試料で最大差が示された (図25)。この期間の工業地帯の試料では最もBaPの塩素置換体の割合が大きいため、BaP塩素置換体は局所的な汚染を引き起こしていることが推測される。実際、最大濃度差を示した週 (2012/1/10～17) の前後1週間の後方流跡線解析を行ったところ、何れも気塊に大きな違いは見られなかった (図25)。よってBaP塩素置換体は越境汚染によるものではなく、工業地帯特有な発生源によって排出されるが、その汚染は局所的であることが明らかとなった。

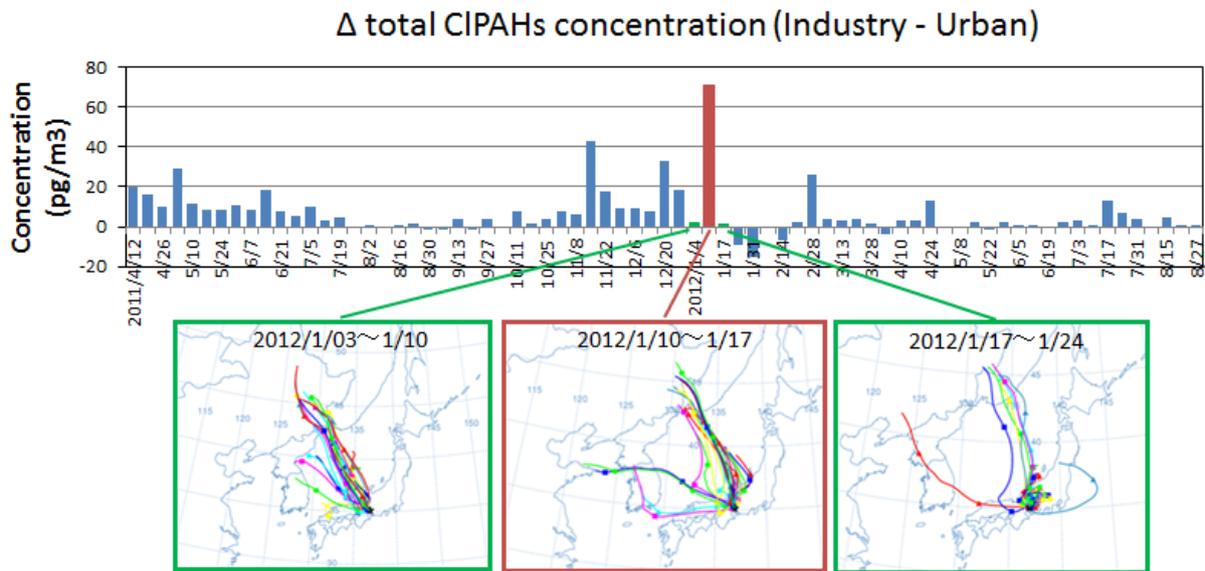


図25. 工業地帯と都市部の総ハロゲン化PAHs (ClPAHs) 濃度差の時系列変化と後方流跡線解析

#### 5) 大気粒子中のPAHs濃度

次に、大気粒子中のハロゲン化PAHsの関連因子としてPAHsの分析を行った。表9にはサンプリング期間における工業地帯と都市部のTSP中の各PAH濃度の算術平均値、変動係数、最小値、最大値の結果を示す。

今回、工業地帯において3-MCは分析対象から排除している。それ以外の対象物質は全て検出された。代表的なPAHとしてBaP濃度に注目すると、本研究で観測されたBaP濃度は両地点で0.10~0.17ng/m<sup>3</sup>であり、最大値でも0.5ng/m<sup>3</sup>を超えることはなかった。小田らによる大気PAH全国調査結果<sup>2)</sup>によると全国平均濃度は0.85ng/m<sup>3</sup>であったことから、本サンプリング地点の大気は比較的PAH汚染の程度が低い地域であると思われる。測定期間における総PAHs濃度の平均値は工業地帯で3.09 ng/m<sup>3</sup>、都市部で1.85 ng/m<sup>3</sup>であり、ハロゲン化PAHsの場合とほぼ同様に工業地帯の方が約1.7倍高濃度であった。また、総ハロゲン化PAHs濃度と比較すると総PAHs濃度の方が約140倍高濃度であった。

工業地帯と都市部におけるTSP中の総PAHs濃度の時系列結果を図26に示す。工業地帯、都市部、両地点ともに総PAHs濃度は、ハロゲン化PAHsのような季節変動が見られなかった。過去の大气粒子中のPAHsの季節変動を調査した例では、夏季に濃度が低く、冬季に濃度が増加する傾向がしばしば観測されており、この現象は光分解、逆転層、季節的な発生源による影響と考えられている<sup>3)</sup>。これらの結果を踏まえると、今回の観測地点では気象条件による影響よりもPAHsの発生源に大きく影響を受けていることが推測される。また、図27に示すように両地点のPAHs濃度組成比を比較しても両地点とも同様な濃度プロファイルを示すことから、大気PAHsの主要な発生源は工業地帯と都市部で大きな違いがないことが示唆された。

表9. TSP中のPAH濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

PAH	Industrial site				Urban site			
	Ave	SD	min	max	Ave	SD	min	max
NaP	0.10	0.08	0.01	0.37	0.05	0.04	0.01	0.19
Acy	0.02	0.01	0.00	0.07	0.01	0.01	0.00	0.03
Ace	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Fl	0.03	0.02	0.01	0.09	0.01	0.01	0.00	0.03
Phe	0.22	0.09	0.08	0.55	0.13	0.05	0.04	0.28
Ant	0.03	0.02	0.01	0.11	0.02	0.01	0.01	0.05
Fluor	0.32	0.12	0.11	0.79	0.21	0.08	0.06	0.44
Py	0.27	0.10	0.09	0.64	0.17	0.06	0.05	0.34
BcPh	0.03	0.01	0.01	0.06	0.02	0.01	0.01	0.05
BaA	0.15	0.06	0.06	0.32	0.08	0.03	0.03	0.17
Chry	0.28	0.11	0.09	0.57	0.18	0.07	0.05	0.40
BbF+BkF+BjF	0.62	0.30	0.18	1.58	0.39	0.22	0.11	1.41
BeP	0.25	0.12	0.08	0.64	0.15	0.07	0.05	0.39
BaP	0.17	0.08	0.04	0.46	0.10	0.04	0.04	0.24
7,12-DMeBaA	0.004	0.003	0.001	0.02	0.002	0.002	0.001	0.01
3-MC	na	na	na	na	0.001	0.001	0.0003	0.002
IP	0.23	0.11	0.06	0.57	0.14	0.06	0.05	0.38
BghiP	0.25	0.12	0.08	0.58	0.14	0.06	0.06	0.41
DBahA	0.04	0.02	0.01	0.11	0.02	0.01	0.01	0.06
DBaiP	0.07	0.03	0.02	0.17	0.05	0.02	0.02	0.11
DBaiP	0.01	0.01	0.003	0.05	0.01	0.003	0.003	0.01
DBahP	0.004	0.003	nd	0.01	0.003	0.001	0.001	0.005
Total PAH	3.09	1.17	1.12	6.89	1.85	0.79	0.63	4.21

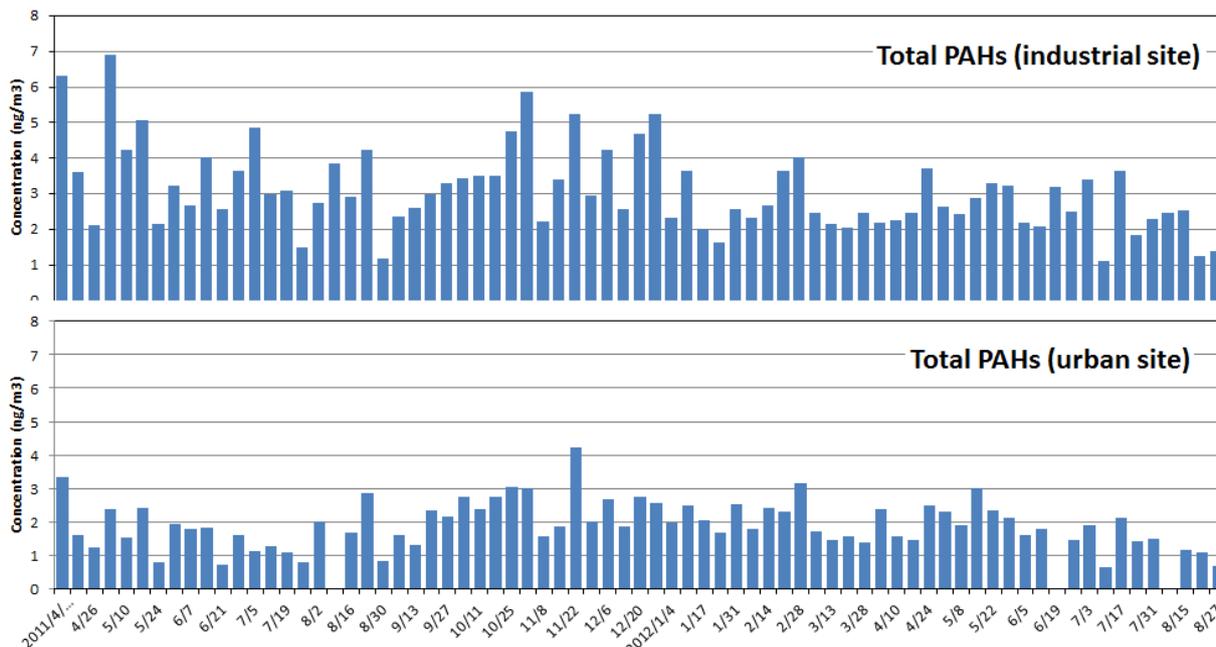


図26. TSPにおける総PAHs濃度の時系列変化

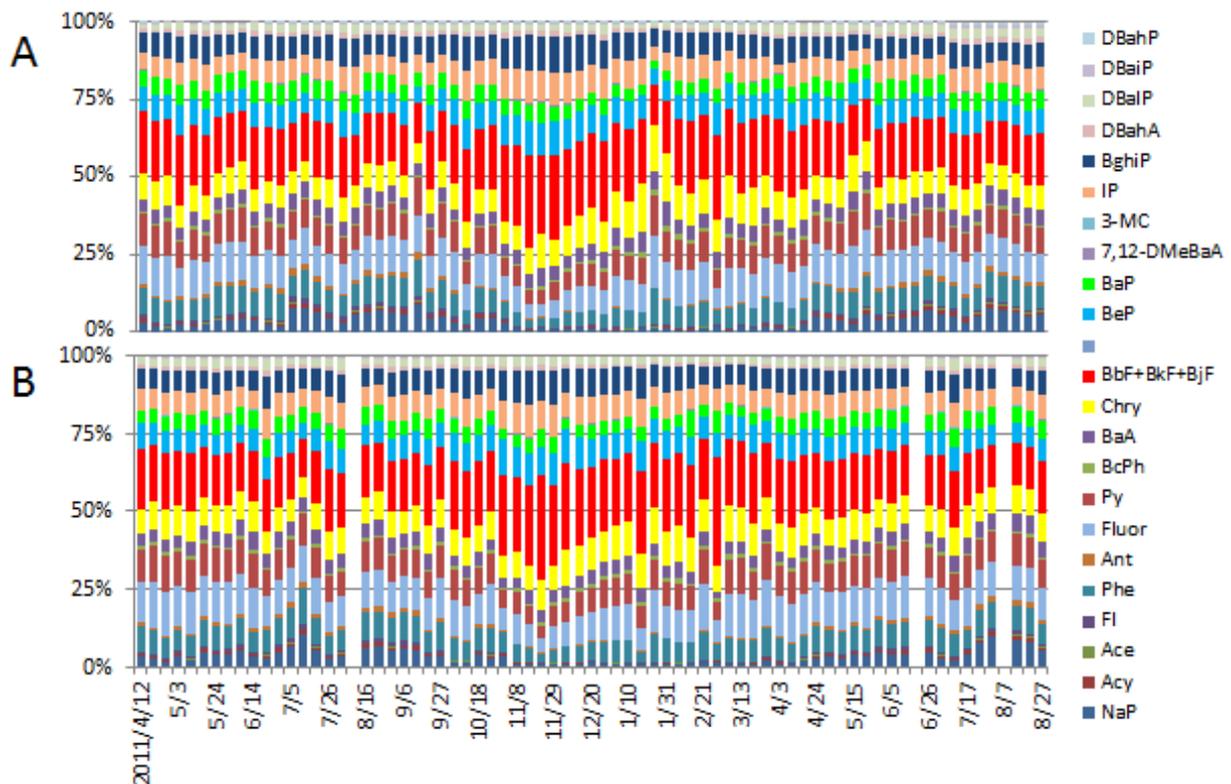


図27. TSPにおけるPAHs濃度組成比 (A:工業地帯、B:都市部)

#### 6) 大気粒子中の炭素成分濃度

表10にはサンプリング期間における工業地帯と都市部のTSP中の炭素成分(有機炭素、OC; 元素炭素、EC)濃度の算術平均値、変動係数、最小値、最大値の結果を示す。OCの平均値は工業地帯で $4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、都市部で $3.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、ECの平均値は工業地帯で $2.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、都市部で $1.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。OC、EC何れも工業地帯の方が都市部よりも1.1~1.6倍高濃度である結果を示した。昭和60年代における全国大気中の炭素成分の調査において、OCの平均濃度が $3.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ECの平均値が $7.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったことから<sup>4)</sup>、現在のEC濃度は以前に比べ1/5程度まで減少している。一方OC濃度は約30年前とほぼ変わらない濃度であった。

工業地域、都市部の両地点において、EC濃度は期間を通じてほぼ一定であった(図28)。ECの主要な発生源としてはディーゼル車の排ガスであることから、今回の測定地点では年間を通じてほぼ一定量の移動発生源の寄与があることが示唆された。一方、OCは両地点において春季と夏季で濃度が増加する傾向が見られた。春季の濃度増加は黄砂の影響と考えられ、夏季の濃度増加は太陽光による二次生成粒子の増加に起因していると思われる。OCの発生源は直接粒子状物質として排出される一次粒子と、気体として放出された前駆体物質が大気中で変質し二次的に粒子化する二次生成粒子が存在する。OCはかなりの割合で二次生成が関与することから、工場などから排出される $\text{SO}_2$ などが夏季の強い日光で二次生成し、粒子状物質へ変化したと考えられる。

表10. TSP中の炭素成分濃度(ug/m<sup>3</sup>)

	Industry site				Urban site				I/U
	Ave	SD	min	max	Ave	SD	min	max	
Carbon (ug/m <sup>3</sup> )									
OC1	0.05	0.05	0.00	0.22	0.03	0.03	0.00	0.16	1.3
OC2	1.05	0.37	0.37	2.12	0.90	0.32	0.33	1.71	1.2
OC3	1.34	0.46	0.65	2.77	1.06	0.43	0.39	2.30	1.3
OC4	0.34	0.09	0.22	0.70	0.32	0.09	0.18	0.58	1.1
pyOC	1.49	0.88	0.52	4.18	1.30	0.73	0.47	3.55	1.1
EC1	1.60	0.49	0.00	2.71	1.07	0.40	0.00	2.16	1.5
EC2	0.30	0.15	0.09	0.71	0.21	0.09	0.08	0.52	1.4
EC3	0.08	0.03	0.02	0.14	0.05	0.02	0.01	0.10	1.6
OC	4.25	1.57	1.97	7.98	3.61	1.32	1.65	6.89	1.2
EC	1.97	0.46	0.46	3.02	1.33	0.40	0.22	2.42	1.5

I/U: Ratio of industrial site/Urban site

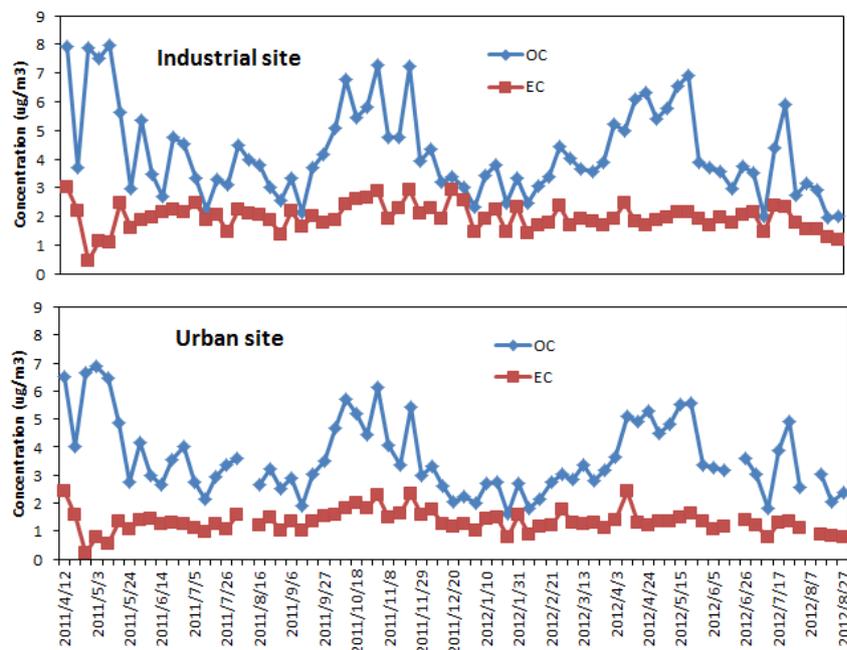


図28. TSP中のOCならびにECの時系列変化

## 7) 大気粒子中の水溶性イオン濃度

表11にはサンプリング期間における工業地帯と都市部のTSPにおける各水溶性イオン濃度の算術平均値、変動係数、最小値、最大値の結果を示す。

今回測定したイオン成分の内、工業地帯、都市部の両地点において硫酸イオン濃度が最も高く、次いで硝酸イオン、アンモニウムイオンの順であった。全国大気調査の結果を見ると、硫酸イオンならびに硝酸イオン濃度は4.1~6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.7~3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったことから<sup>5)</sup>、今回測定した名古屋市大気の大気硫酸イオンは低濃度、硝酸イオンは平均的な水準であった。

次に、イオンバランスについて検証した。一例として工業地帯のイオンバランスの結果を図29に示す。陽イオン種 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) と陰イオン種 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) のモル当量率は互いに均衡が取れていた。また、各イオン成分毎の平均値で比較したところ、工業地域、都市部

図28. TSP中のOCならびにECの季節変動

	Industry site				Urban site				I/U
	Ave	SD	min	max	Ave	SD	min	max	
Ion (ug/m3)									
Na+	0.94	0.44	0.30	2.43	0.80	0.40	0.21	2.10	1.2
NH4+	1.39	0.83	0.02	3.34	1.23	0.79	0.00	2.80	1.1
K+	0.18	0.05	0.09	0.34	0.14	0.04	0.07	0.25	1.2
Mg2+	0.15	0.07	0.04	0.32	0.10	0.05	0.02	0.22	1.5
Ca2+	0.70	0.33	0.30	1.92	0.44	0.28	0.16	1.43	1.6
Cl-	0.43	0.46	0.01	2.62	0.26	0.25	0.00	1.16	1.7
NO3-	2.18	1.25	0.45	5.79	1.70	0.90	0.33	4.02	1.3
SO42-	4.45	2.09	1.81	10.40	3.74	1.85	1.59	8.72	1.2
(COO-)2	0.31	0.14	0.03	0.56	0.27	0.12	0.07	0.58	1.1
Cation	0.17	0.05	0.07	0.30	0.14	0.05	0.07	0.26	1.2
Anion	0.14	0.05	0.06	0.26	0.11	0.04	0.06	0.22	1.2

I/U: Ratio of industrial site/Urban site

の両地点ともに陽イオン種では $\text{NH}_4^+$ が、陰イオン種では $\text{SO}_4^{2-}$ が主成分であり、両者はほぼ同等のモル当量であったことから粒子中では硫酸アンモニウムとして存在していることが示唆された（図30）。大気粒子中の硫酸アンモニウムは、 $\text{SO}_2$ と大気中の水、OHラジカル、そして $\text{NH}_3$ との反応によって生成され二次生成粒子の指標となっている。また、全体のイオンバランスをみると、両地点において陽イオン側に偏っていた（図30）。一般的に大気中の硝酸ガスは海塩粒子と反応して不揮発性の硝酸ナトリウムになり、塩素ロスが生じることが知られている。今回、 $\text{Na}^+$ と $\text{NO}_3^-$ のモル当量がほぼ等しく、 $\text{Cl}^-$ のモル当量が $\text{Na}^+$ のそれよりも極めて少なかったことから、塩素ロスが生じていると思われる。

各イオン成分の時系列変化を調べた結果、工業地帯、都市部共に4月から5月にかけて $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は増加傾向にあった（図31）。これらのサンプリング日では $\text{Ca}^{2+}$ 濃度も増加していたことから、この濃度増加は黄砂に由来するものと思われる。一方、 $\text{NO}_3^-$ は $\text{SO}_4^{2-}$ とは異なる挙動を示し、冬季に濃度が増加していた。全体の組成比の

結果からも工業地帯、都市部共に $\text{NO}_3^-$ の比率が増加する傾向を示した（図32）。以上のことから、今回のサンプリング地点において大気の $\text{NO}_3^-$ は季節的な燃焼起源に由来していると思われる。よっ

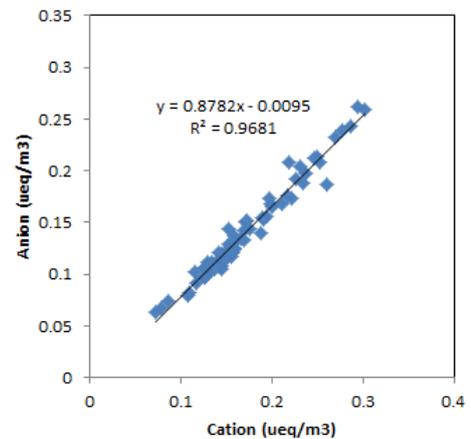


図29. 工業地帯におけるTSP中のイオンバランス

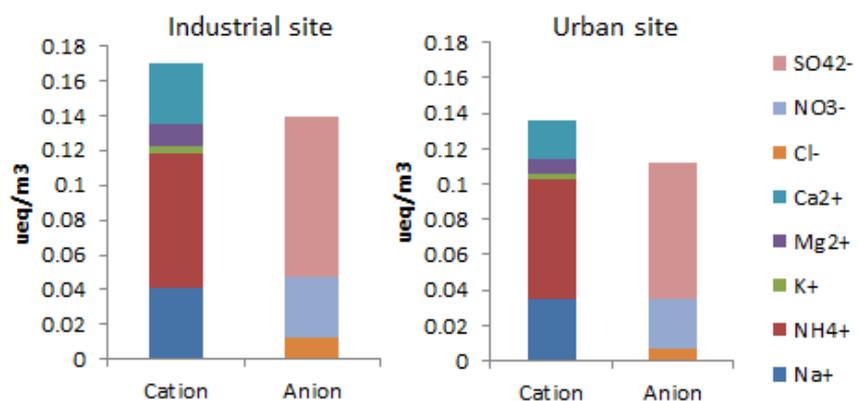


図30. TSP中の水溶性無機成分のモル当量

て本研究で採取した大気粒子は、黄砂や燃焼に起因した粒子で構成されていることが推測された。

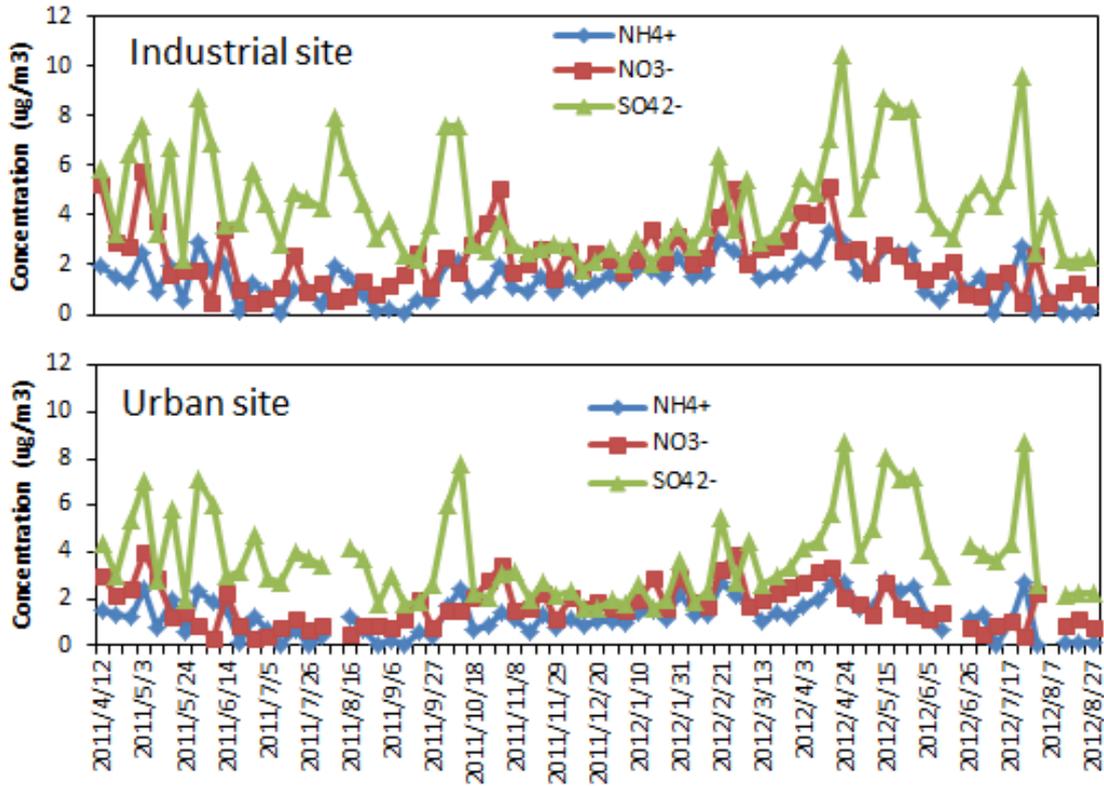


図31. TSP中の水溶性イオン成分濃度の時系列変化

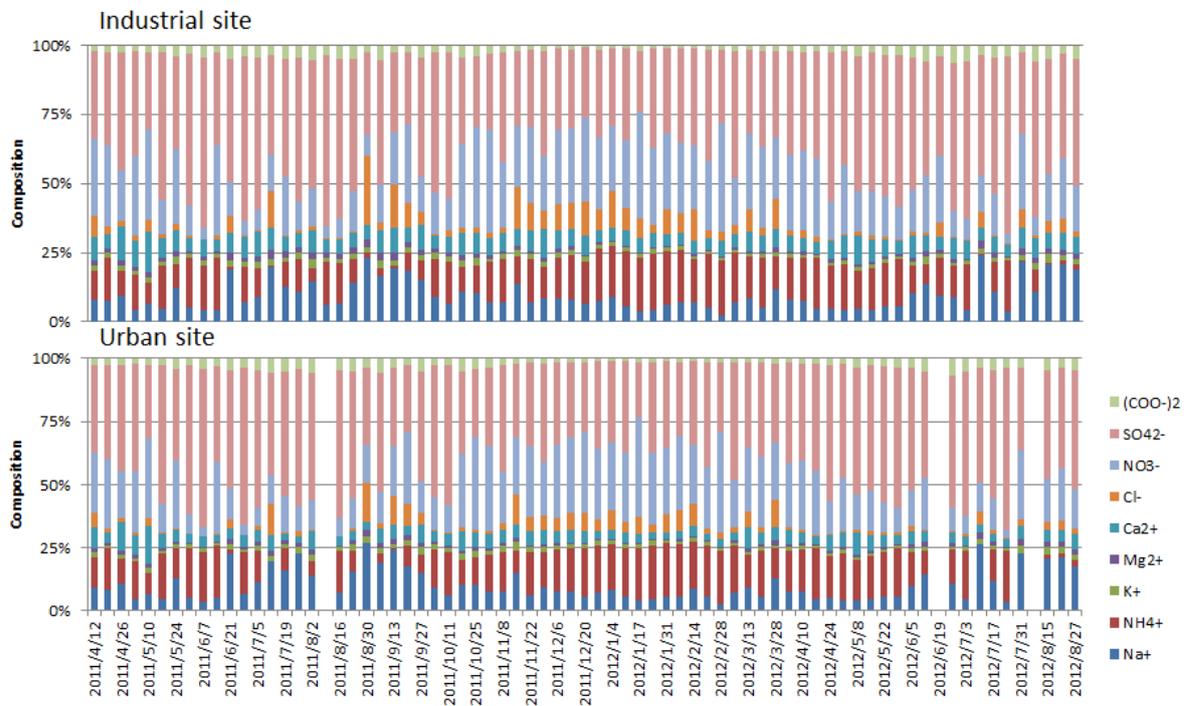


図32. TSPにおける水溶性イオン成分の濃度組成比

8) 大気粒子中の重金属濃度

大気中の元素成分は発生源を示す指標物質として解析等によく用いられている。表11にはサンプリング期間における工業地帯と都市部のTSPにおける各元素の算術平均値、変動係数、最小値、最大値の結果を示す。工業地帯、都市部ともに今回測定対象とした重金属の中ではFe濃度が最も高く、全体の約80%を占めていた。また、両地点で比較すると工業地帯の方が1.2 (Pb) ~2.5 (Cu) 倍高濃度であった(表11)。このことから、これら重金属は工業地帯でより高濃度に発生していることが示唆された。季節変動をみると、両地点共に4月~5月にかけて濃度が上昇する傾向を示したが、それ以外の日ではほぼ一定の濃度推移を示した(図33)。また、組成に関しても両地点で大きな変動は認められなかった(図33)。このことから、4月~5月の濃度上昇は黄砂に由来するもので、それ以外の日では特異的なイベントの影響が低いことが示唆された。

表11. TSP中の重金属濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

Metal (ng/m <sup>3</sup> )	Industry site				Urban site				I/U
	Ave	SD	min	max	Ave	SD	min	max	
S	1245.49	465.06	545.87	2636.02	867.93	352.36	99.08	2014.59	1.4
K	274.34	229.83	101.49	1466.22	196.82	181.24	72.46	1090.15	1.4
Ca	755.79	361.22	386.13	2306.59	467.16	295.18	195.27	1733.95	1.6
Ti	65.02	47.13	30.03	327.17	42.76	39.01	17.69	242.41	1.5
V	5.39	2.98	0.54	11.99	3.45	2.07	0.54	10.31	1.6
Cr	12.19	13.87	3.85	125.21	5.31	2.02	1.66	10.86	2.3
Mn	34.83	13.81	15.97	88.57	18.15	10.57	5.30	64.79	1.9
Fe	880.27	503.30	348.82	3379.12	482.29	398.95	147.40	2416.37	1.8
Ni	7.72	10.44	1.80	93.37	3.50	1.25	0.94	6.07	2.2
Cu	25.43	17.69	11.35	91.33	10.06	2.74	5.31	21.76	2.5
Zn	91.41	21.82	46.29	145.19	61.49	17.66	29.47	126.39	1.5
Pb	20.39	7.00	6.93	37.98	17.60	5.63	0.00	31.36	1.2

I/U: Ratio of indstrial site/Urban site

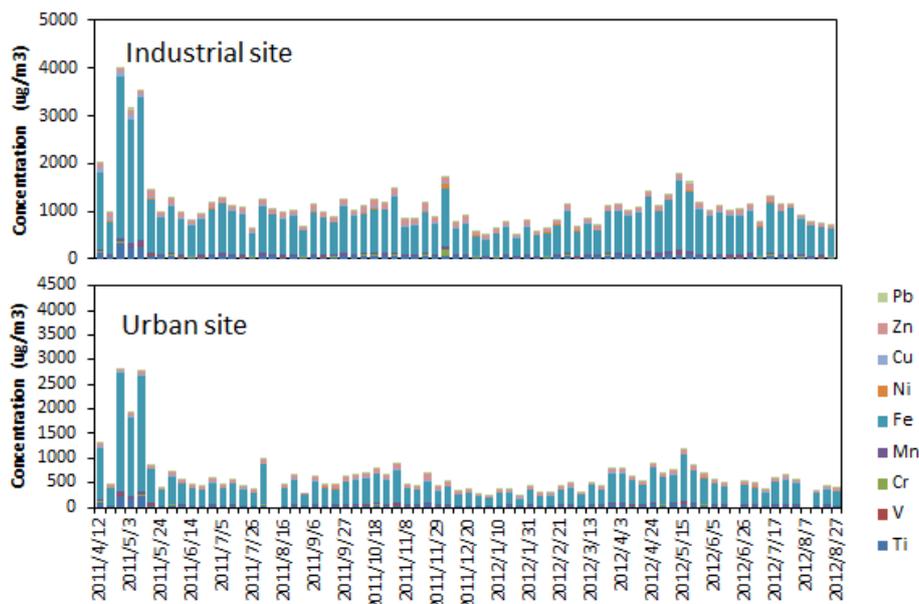


図33. TSP中の重金属濃度の時系列変化

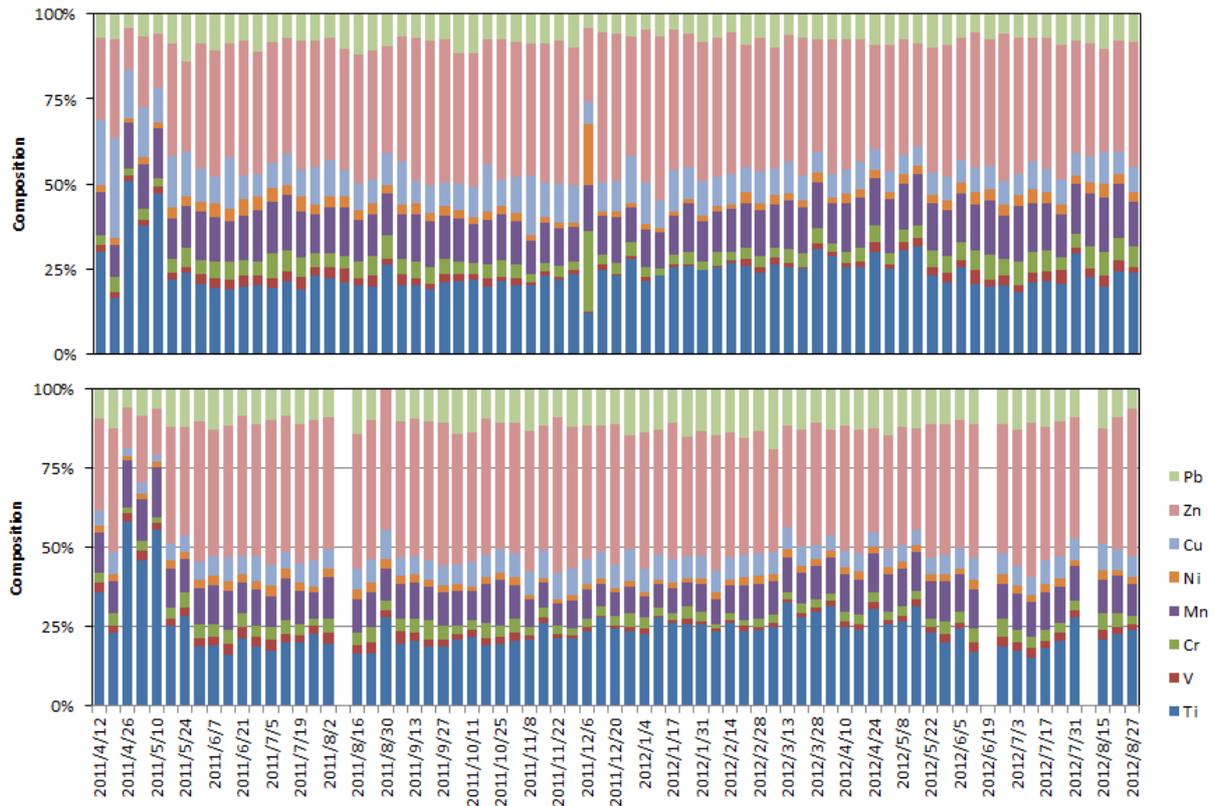


図34. TSPにおける重金属類の濃度組成比

Fe以外の重金属の推移を明らかにするため、Fe成分を除いて濃度組成比を検討した。その結果、2011年4月においてTiの組成比がそれ以外の観測日の結果よりも高い結果であった（図34）。Tiは土壌成分の指標物質として知られており、実際、宮崎県における大気観測では黄砂飛来日にTi濃度が7.4倍上昇している<sup>6)</sup>。組成比の結果からも2011年4月の高濃度イベントは黄砂によるものと考えられる。また、Vの組成比が冬季に比べ夏季に上昇している傾向が見られた。Vは石油燃焼の指標物質として知られており、夏季で増加傾向を示したことから、今回夏季で測定された大気粒子の発生源として火力発電所が含まれていると思われる。

#### 9) 各粒径におけるハロゲン化PAHsの測定

都市部においては、大気粒子を5段階で分級捕集し、粒径別毎のハロゲン化PAHsの存在形態を調べた。各粒径における個々のハロゲン化PAHの平均濃度の結果を表12に示す。1,3-C12Fluor、6,12-C12Chry、7,12-C12BaAはPM1.1以上の粒子から、9-C1Antと3,9-C12PheはPM1.1から検出されなかった。粒径毎の総ハロゲン化PAHs濃度を比べると、粒径が小さくなるにつれて濃度が増加する傾向が見られた。とくに総ハロゲン化PAHsはPM1.1以下の微小粒子に全体の60%近く含まれていることが明らかとなった（図35）。微小粒子は主に人為的活動による発生源由来とされていることから、大気ハロゲン化PAHsの発生源もまたPAHs同様に人為的活動由来であると思われる。さらに、各粒径毎の濃度組成比をみると粒径が小さくなるにつれて高分子量ハロゲン化PAHs（5環系）の比率が増加する傾向が見られた（図35）。

表12. 各粒径におけるハロゲン化PAH濃度 (pg/m<sup>3</sup>)

Ave (pg/m <sup>3</sup> )	Mean concentration (pg/m <sup>3</sup> )				
	PM>7.0	PM7.0-3.3	PM3.3-2.0	PM2.0-1.1	PM<1.1
9-ClPhe	0.035	0.016	0.015	0.021	0.297
2-ClAnt	0.042	0.026	0.031	0.035	0.403
9-ClAnt	0.024	0.027	0.025	0.019	nd
3,9-Cl2Phe	0.009	0.006	0.004	0.001	nd
9,10-Cl2Ant+1,9-Cl2Phe	nd	0.001	0.003	0.001	0.146
9,10-Cl2Phe	0.019	0.020	0.024	0.029	0.097
3-ClFluor	0.090	0.080	0.108	0.142	0.265
8-ClFluor	nd	0.002	0.002	0.011	0.060
1-ClPy	0.357	0.219	0.319	0.449	0.795
3,9,10-Cl3Phe	0.005	0.014	0.031	0.042	0.192
1,3-Cl2Fluor	nd	nd	nd	nd	0.010
3,8-Cl2Fluor	0.011	nd	nd	0.001	0.142
Cl2Py	0.050	0.051	0.062	0.100	0.287
3,4-Cl2Fluor	0.043	0.014	0.013	0.033	0.197
6-ClChry	0.002	0.011	0.026	0.044	0.123
7-ClBaA	0.116	0.028	0.027	0.038	0.441
Cl3Py	0.016	0.014	0.013	0.013	0.570
6,12-Cl2Chry	nd	nd	nd	nd	0.168
7,12-Cl2BaA	nd	nd	nd	nd	0.097
Cl4Py	0.023	0.033	0.036	0.051	0.480
6-ClBaP	0.440	0.183	0.434	0.948	2.730
Cl2BaP	0.016	0.003	0.152	0.364	1.062
Cl3BaP	0.007	0.011	0.014	0.120	0.453
Total ClPAHs	1.309	0.758	1.341	2.463	9.014

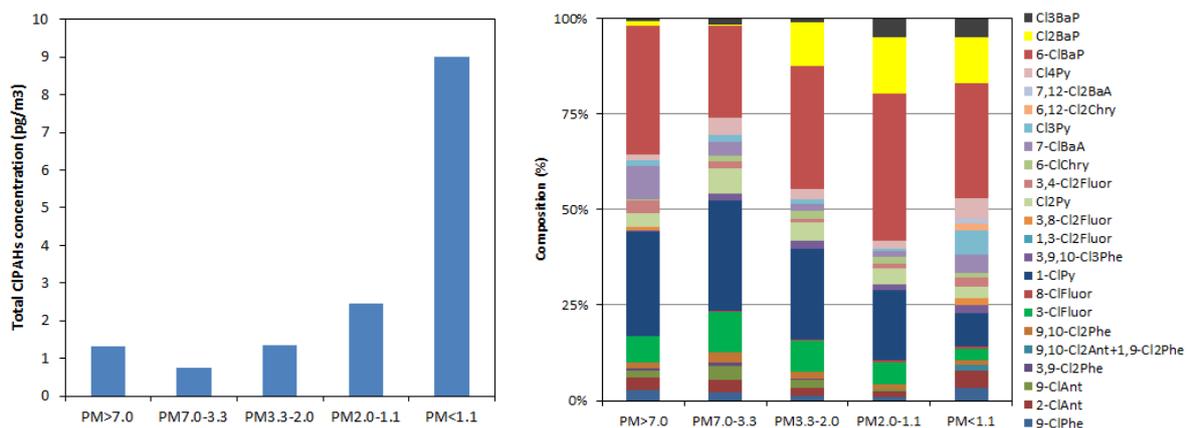


図35. 各粒径における総ハロゲン化PAHs濃度（左）と濃度組成比（右）

次に、各粒径毎の総ハロゲン化PAHs濃度の時系列の結果を図36に示す。夏季から冬季にかけてPM2.0以下のハロゲン化PAHs濃度は増加傾向であったが、PM2.0以上においてはほぼ横ばいであった。このことからPM2.0を境にハロゲン化PAHsの発生源が異なることが示唆された。さらに、夏季と冬季において、塩素置換数によるハロゲン化PAHと粒径の関係について検討した。PM1.1

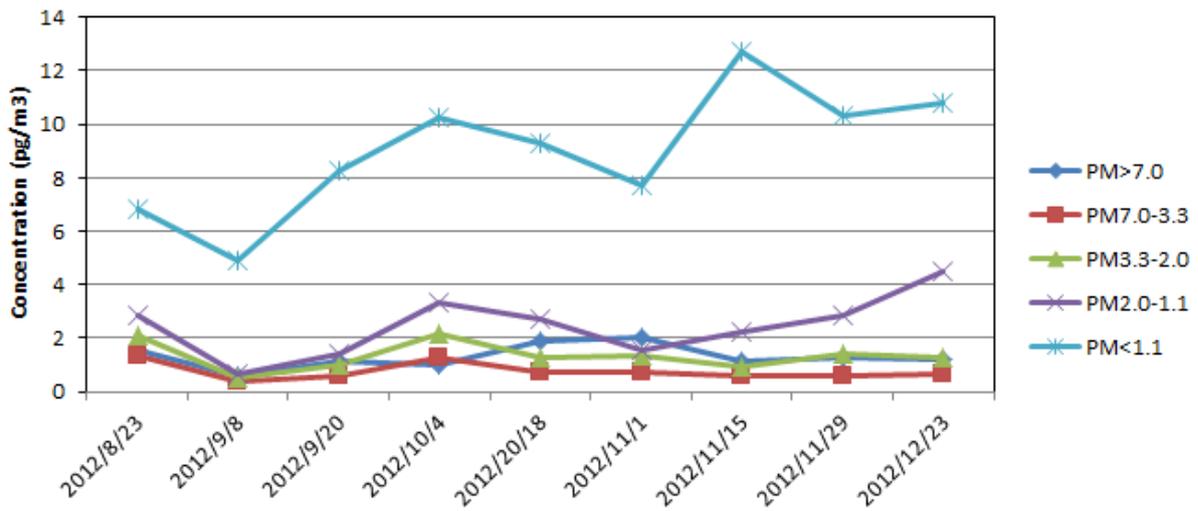


図36. 各粒径における総ハロゲン化PAHs濃度の時系列変化

において夏季では冬季に比べ親PAHの比率が低下していた（図37）。これは揮発や光分解による減少と思われる。さらに興味深い点として、塩素置換数が増加するにつれPM1.1中の比率が増加する傾向が見られた。これは、高塩素化PAHsを含む微小粒子の発生源の存在を示唆しているか、微小粒子中でPAHの塩素化の進行していることが推測される。このような粒径別の組成変動を考慮することはハロゲン化PAHsの環境動態や曝露リスクを考慮する上で極めて重要な点だと思われる。

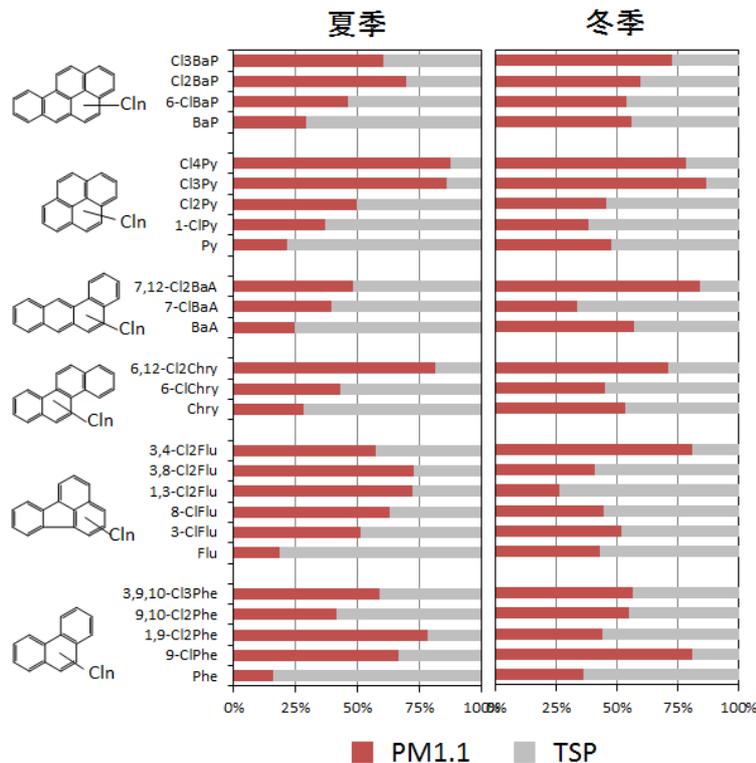


図37. PM1.1とTSPにおけるハロゲン化PAHの存在割合

## 10) 光塩素化反応によるハロゲン化PAHsの生成

大気粒子中のハロゲン化PAHの環境動態を考察する上で、光化学反応は主要な反応機構である。PAHsの同族体の一種であるニトロ化PAHsの一部は大気中でOHラジカルやNO<sub>3</sub>ラジカルといったラジカル種あるいはオゾンが関係した反応により二次生成されることが報告されている<sup>7)</sup>。さらに、ニトロ化PAHs同様、PAHs同族体の一種である水酸化PAHsもまた大気中でOHラジカルとの反応により生成されることが報告されている<sup>7)</sup>。一方、Finlayson-Pittsらは大気中の光反応により海塩粒子から塩素ラジカルが生成されると報告している<sup>8)</sup>。ニトロ化PAHs、水酸化PAHsの大気中での二次生成反応を考慮すると、光反応により大気中の塩素とPAHsが反応することで、塩素原子が置換したハロゲン化PAHsが二次的に生成される可能性が考えられる。そこで本研究では大気中の光反応によるハロゲン化PAHsの生成について検討するため、大気中で一般的に観測される2種類のPAHs (BaP、Py) を用いてPAHの光塩素化反応に与える影響について検討した。

### a 低圧UVランプによる光塩素化反応

BaP、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ0.83 μM、1.28mMとし、塩酸を用いてpHを2に調整し6時間UV照射を行った。その結果、UV照射後のサンプルにおいてBaPの塩素置換体 (6-ClBaP) のピークは確認されなかった (図38)。また、UV照射後のBaP濃度がUV照射前よりも減少していることから、UV照射によってBaPは光分解が優先的に進行することが示唆された。

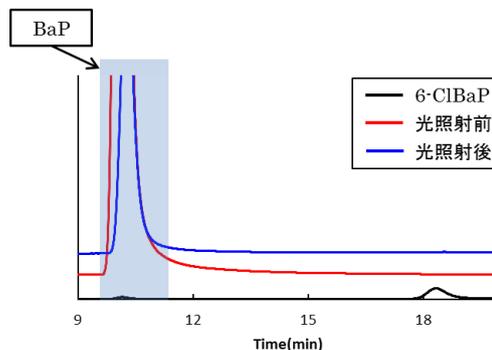


図38. UV照射によるBaPの光反応生成物のHPLCクロマトグラム

つぎにPyの光塩素化反応について検討した。Py、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ12.36 μM、1.28mMとし、塩酸を用いてpHを2に調整し6時間UV照射を行った結果、UV照射前に確認されなかった1-ClPyのピークが光照射を行うことにより確認された (図39)。一方、光照射を行わなかったコントロールにおいては1-ClPyの生成は

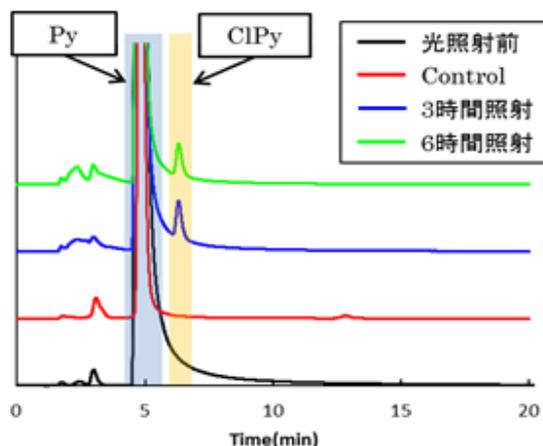


図39. UV照射によるPyの光反応生成物のHPLCクロマトグラム

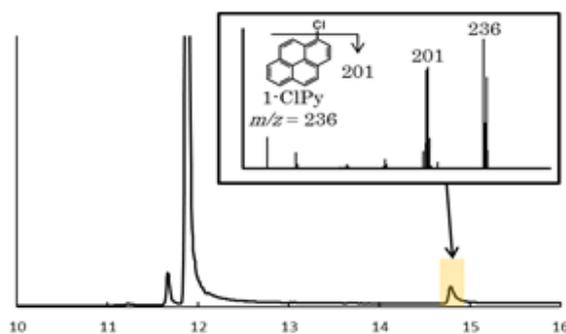


図40. UV照射によるPyの光反応生成物のGC/MSクロマトグラム

確認されなかった。これらのことから、塩素イオン存在下、UV照射により1-ClPyが生成されることが示唆された。また、光反応生成物を同定するため、GC/MS分析を行った結果、1-ClPyの標準物質と同じ溶出時間およびマススペクトルを有するピークが確認された（図40）。このことから、光反応により1-ClPyが生成したことが明らかとなった。次に、光塩素化におけるpHの影響を検討するため、Py、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ $12.36\ \mu\text{M}$ 、 $1.28\text{mM}$ とし、塩酸によりpHを2~5に調整し、6時間UV照射を行った。その結果、pH2およびpH3においてUV照射後1-ClPyの生成が確認されたが、pH4およびpH5においては1-ClPyの光生成は確認されなかった（図41）。また、pH2とpH3の1-ClPyのピーク生成量を比較したところ、pH2において $0.17\ \mu\text{M}$ 、pH3において $0.01\ \mu\text{M}$ とpH2において多くの1-ClPyが生成されることが確認された（図41）。これらのことから、1-ClPyのUVによる光生成にpHが影響し、酸性度が高くなるほど1-ClPyの生成量が上昇することがわかった。さらに、pH調整に用いる酸の種類の影響を検討した。塩酸を硝酸に変えてpHを2に調整し、同様の実験を行った結果、照射後、1-ClPyおよび1-nitropyrene（1-NPy）と同様の溶出時間およびマススペクトルを有するピークが確認された（図42）。このことから、1-ClPyのUVによる光生成は共存する酸の種類ではなく、酸性度に依存することが示唆された。

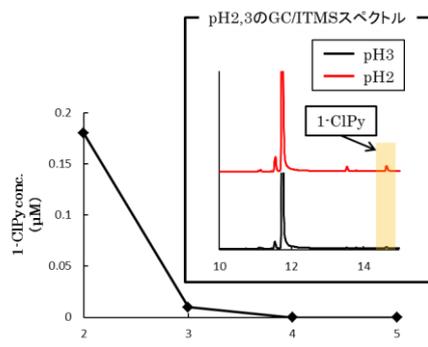


図41. 1-ClPy光生成におけるpH  
依存性

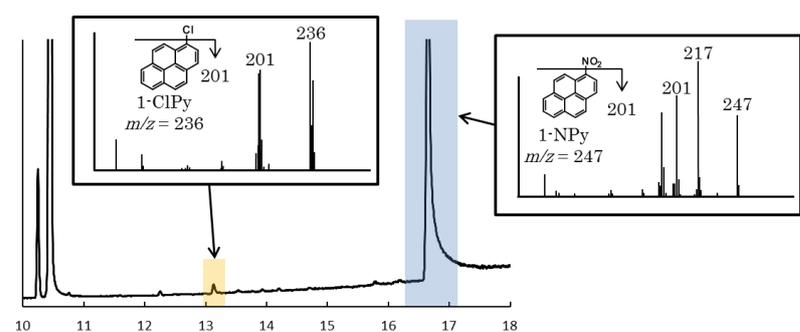


図42. 硝酸添加によるPyの光反応生成物

#### b 高圧水銀ランプによる光塩素化反応

BaP、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ $0.83\ \mu\text{M}$ 、 $1.28\text{mM}$ とし、塩酸を用いてpHを2に調整し高圧水銀ランプによる可視光照射を行った。その結果、光照射前に確認されなかったClBaPのピークが光照射後に確認された（図43）。一方、光照射を行わなかったコントロールにおいてはClBaPの生成は確認されなかった（図43）。これらのことから、塩素イオン存在下、可視光を照射することによりBaPが塩素化されることがわかった。さらに光反応生成物を同定するため、GC/MS分析を行ったところ、6-ClBaPの標準物質と同じ溶出時間およびマススペクトルを有するピークが確認された（図43）。このことから、光反応により6-ClBaPが生成した

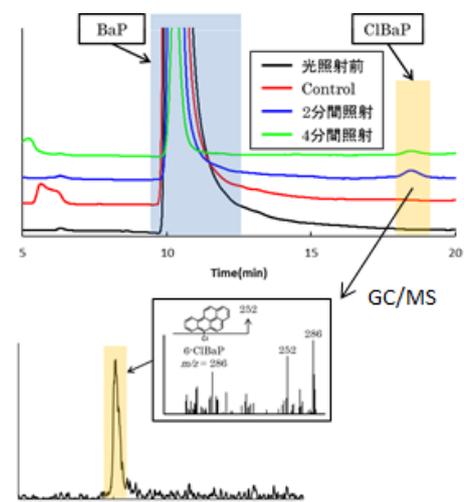


図43. 光照射によるBaPの光反応生成物のHPLC・GC/MSクロマトグラム

ことが明らかとなった。さらにpHの影響を明らかにするため、BaP、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ $0.83 \mu\text{M}$ 、 $1.28\text{mM}$ とし、塩酸によりpHを2~5に調整し、2分間光照射を行った。その結果、pH2およびpH3において光照射後6-ClBaPの生成が確認されたが、pH4およびpH5においては6-ClBaPの光生成は確認されなかった（図44）。また、pH2とpH3の6-ClBaPの生成量を調べたところ、pH2において $9.28\text{nM}$ （BaPの初期濃度の1.12%）、pH3においては $2.79\text{nM}$ （BaPの初期濃度の0.34%）であり、pH2において多くの6-ClBaPが生成されていた。これらのことから、6-ClBaPの可視光による光生成にはpHが大きく影響することが示唆された。

次に、pH調整に用いる酸の種類の影響を検討するため、硝酸を用いpHを2に調整し同様の実験を行った。その結果、塩酸を用いて行った場合においては6-ClBaPの可視光照射による光生成が確認されたが、硝酸を用いた場合においては6-ClBaPの可視光照射による光生成は確認されなかった（図45）。よってBaPの光塩素化反応は酸の種類に影響されることが明らかとなった。

次に、高圧水銀ランプを用いたPyの光塩素化反応について検討した。Py、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ $11.87 \mu\text{M}$ 、 $1.28\text{mM}$ とし、塩酸を用いてpHを2に調整し光照射を行った。その結果、UV照射時と同様に光照射を行うことにより1-ClPyの生成が確認された（図46）。これらのことから、塩素イオン存在下、UV同様に可視光照射においてもPyの塩素化反応が進行し、1-ClPyが生成することが明らかとなった。

UVと可視光において、BaPとPyで光塩素化反応に違いが見られた。この反応性の違いをBaPならびにPyの吸収波長から検討した。PyはUV領域に強い吸収ピークが確認されたが、BaPには存在しなかった（図47）。一方、BaPはPyと比較して可視光領域に強い吸収を持つことが確認された（図47）。よってPAHの光塩素化反応は、照射光の波長をPAHが吸収し、励起状態になることで進行すると思われる。すなわち、PAHの吸収波長の違いによって光塩素化反応の進行は大きく変化することが推測さ

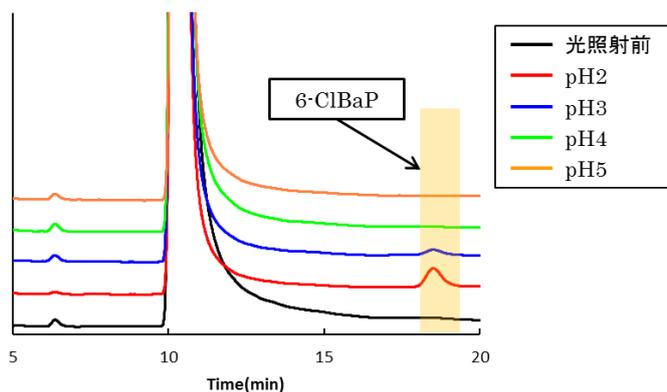


図44. 6-ClBaP光生成におけるpH依存性

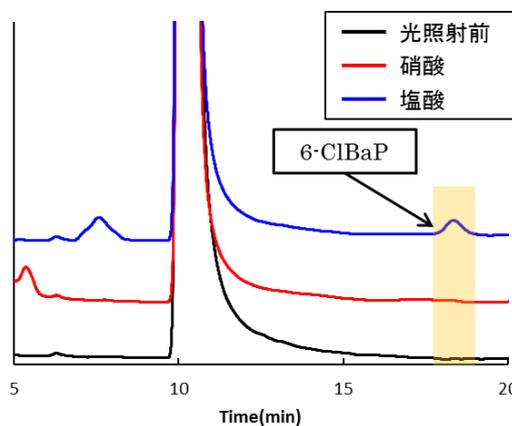


図45. 硝酸もしくは塩酸添加におけるBaPの光反応生成物

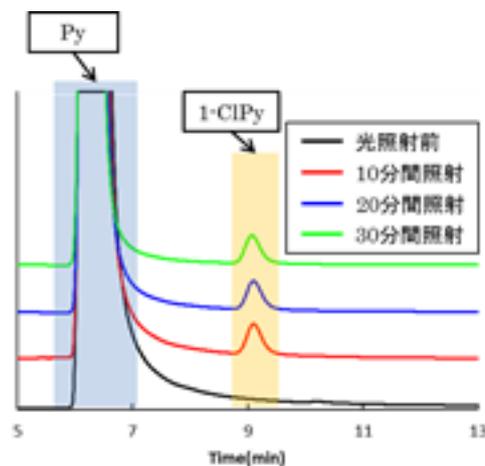


図46. 光照射によるPyの光反応生成物のHPLCクロマトグラム

れた。

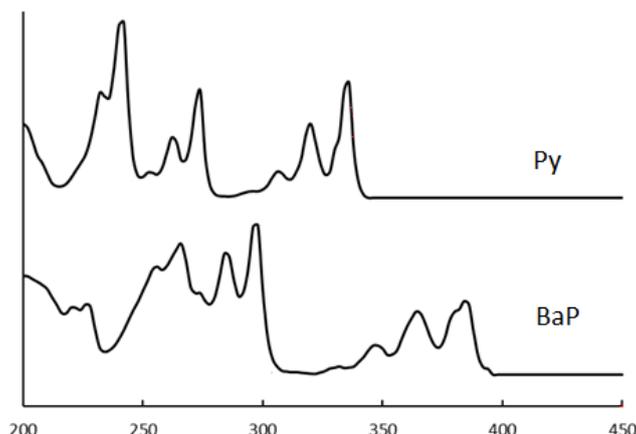


図47. PyならびにBaPの吸収スペクトル

### c 光生成反応の速度論解析

高圧水銀ランプを用いた可視光照射によるPyの光塩素化反応について速度論解析から反応機構を検討した。Py、塩化ナトリウムの初期濃度をそれぞれ  $29.67 \mu\text{M}$ 、 $1.28\text{mM}$  とし、塩酸を用いてpHを2に調整し光照射を行った。その結果、照射時間10分で1-ClPyの生成量が最大に達し、その後徐々に1-ClPy濃度が減少する結果となった（図48）。そこで、逐次反応速度式(1)を用いて1-ClPyの生成濃度を代入したところ理論値と実験値の傾向がほぼ一致する結果が得られた（図48）。このような傾向はBaPの光塩素化反応でも同様に観測された（data not shown）。

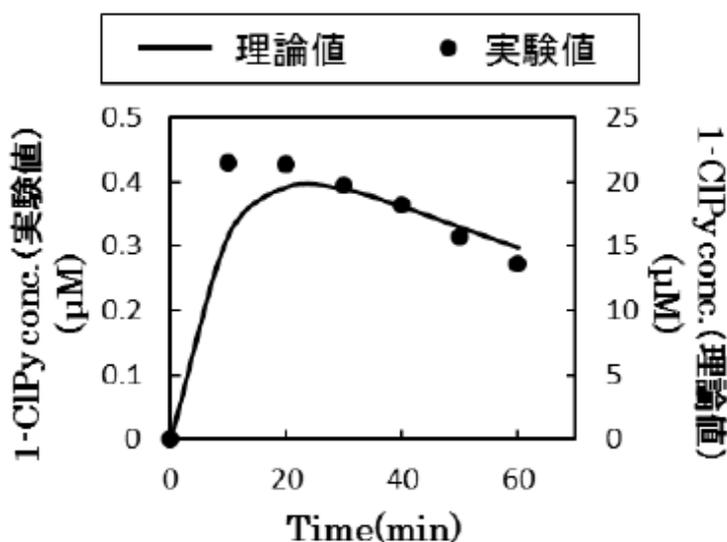
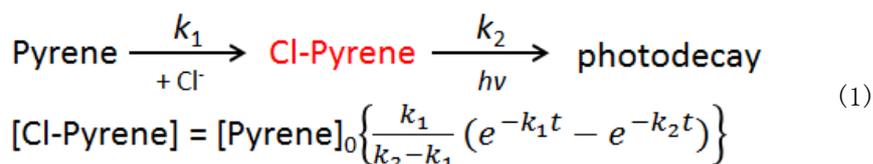


図48. 光照射による1-ClPyの生成量

よって、PAHの光塩素化反応は反応初期段階で速やかに進行し、その後徐々に分解するといった逐次反動的に進行することが示唆された。しかしながら、PAHから塩素化PAHに変換した割合は最大で1.4%であったことから、実際の大气環境中においてPAHの光塩素化によるハロゲン化PAH生成の寄与は極めて低いことが予想される。今後は気相におけるPAHの光塩素化反応など、実環境に則した実験モデルを構築する必要があると思われる。





いるが、ハロゲン化PAHsは種類によって発生源が異なることが示唆された。

次に、ハロゲン化PAHsと親PAHsとの関係について検討した。各ハロゲン化PAHと親PAHの相関係数の結果を表14に、また代表的な一部のハロゲン化PAHの相関図を図50に示す。工業地帯において、ハロゲン化PAH濃度とその親PAH濃度に有意な相関関係にあった物質は8種類のみであり、大部分のハロゲン化PAHsは親PAHsと有意な濃度相関を示さなかった。一方、都市部においては半数近くハロゲン化PAHsで有意な濃度相関が認められた。発生源の影響を強く受けていると思われる工業地帯において、多くのハロゲン化PAHsで親PAHsと濃度相関が認められなかったことから、ハロゲン化PAHsもしくはPAHsの生成に特有な発生源が存在していると思われる。一方、都市部では両者に相関が認められたことから、都市部のハロゲン化PAHの生成には親PAHの生成が大きく関与していると思われる。

すなわちハロゲン化PAHは、燃焼過程で生じたPAHに塩素化が進行するといった、二段階の反応で生成されると思われる。

次に、PM1.1におけるハロゲン化PAHと親PAHとの濃度相関について検討した。代表的なハロゲン化PAHの結果を図51に示す。TSPの場合と比較して、PM1.1に含まれるハロゲン化PAHsの多くが親PAHsと有意な濃度相関を示すようになり、さらに相関係数の値も増加していた。すなわち、PM1.1に含まれるハロゲン化PAHsの生成はPAHsの生成に強く関与しており、PM1.1のような微小粒子を発生する人為的な発生源はPAHsだけではなくハロゲン

表14. 各ハロゲン化PAH濃度と親PAH濃度間の相関係数

	Correlation to parent PAH	
	Industrial site	Urban site
9-ClPhe	0.285 *	0.405 **
2-ClAnt	0.069	0.072
9-ClAnt	0.704 **	0.697 **
3,9-Cl2Phe	-0.061	0.016
9,10-Cl2Phe	0.065	0.224
3-ClFlu	0.405 **	0.584 **
8-ClFlu	-0.050	0.374 **
1-ClPy	0.381 **	0.718 **
3,9,10-Cl3Phe	-0.062	0.106
1,3-Cl2Flu	-0.091	0.256 *
3,8-Cl2Flu	0.032	0.255 *
Cl2Py	0.387 **	0.406 **
3,4-Cl2Flu	0.685 **	0.264 *
7-ClBaA	0.480 **	0.587 **
Cl3Py	0.387 *	0.061
7,12-Cl2BaA	0.480	-0.351
Cl4Py	0.072	0.254 *
6-ClBaP	0.193	0.390 **
Cl2BaP	0.028	0.229 **
Cl3BaP	0.107	0.252 **

\*\* :  $p < 0.01$ , \* :  $p < 0.05$

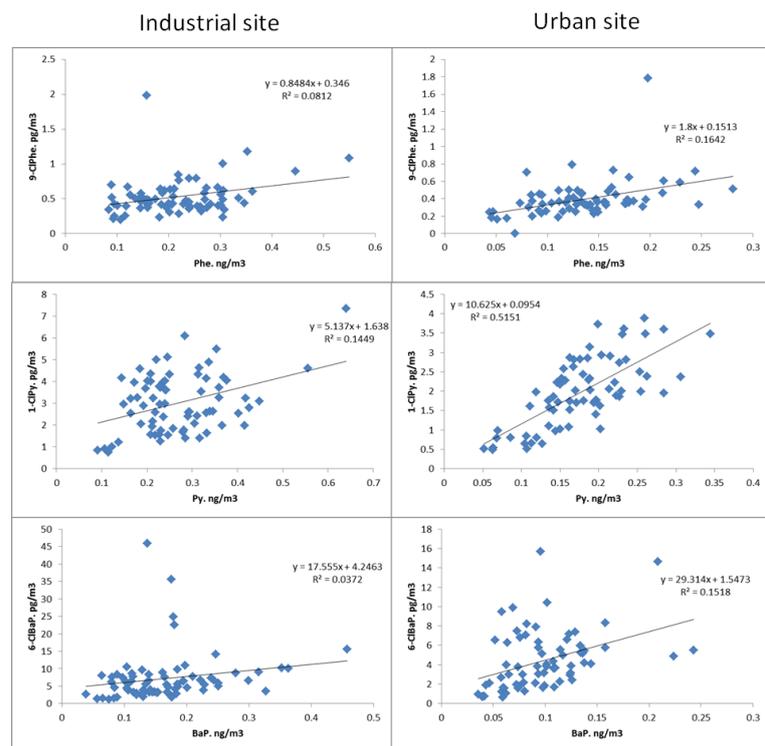


図50. ハロゲン化PAH濃度と親PAH濃度間の散布図

化PAHsもまた同時に生成していることが示唆された。一方で6-ClBaPとBaPの相関図は他のハロゲン化PAHと比較して相関係数が低い値であった。そこでサンプリング日によるハロゲン化PAHs濃度の関連性を明らかにするため、PM1.1におけるハロゲン化PAHs濃度の主成分分

析を行った。その結果サンプリング期間においてハロゲン化PAHsは大きく3種のイベントに分類される傾向を示した。これら3つのイベントごとに6-ClBaPとBaPの濃度相関を再度プロットした結果、2012/1/4、2012/2/14と2011/11/22のサンプルは相関の近似

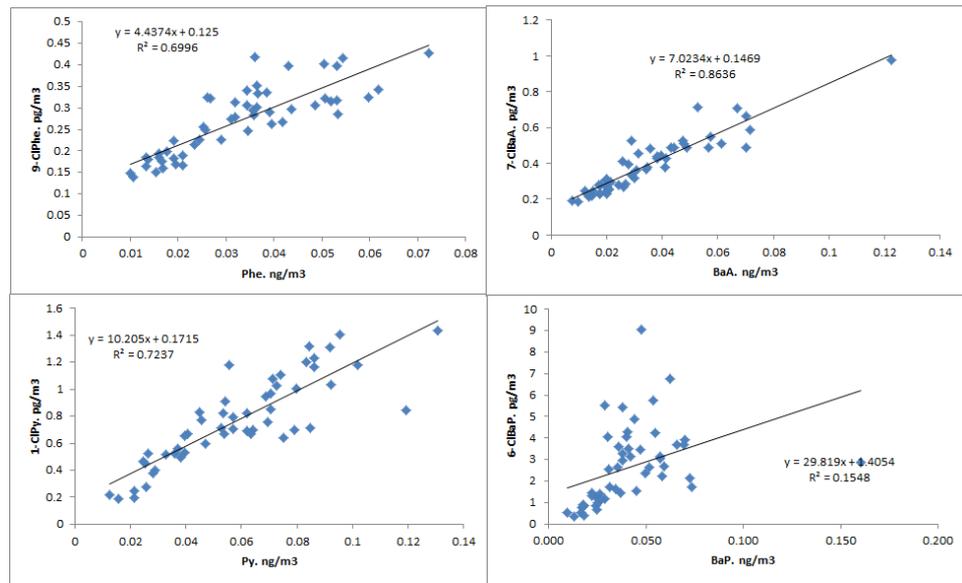


図51. PM1.1におけるハロゲン化PAH濃度と親PAH濃度間の散布図

値から外れていることが確認された(図52)。この結果より、6-ClBaPの生成に特有な発生源が存在していることが示唆された。この傾向は、前述した工業地帯におけるBaPの塩素置換体の組成変動でも推察されており、今後BaP塩素置換体の発生源を特定することが大気ハロゲン化PAHsの環境動態を把握する上で重要な手掛かりになると思われる。

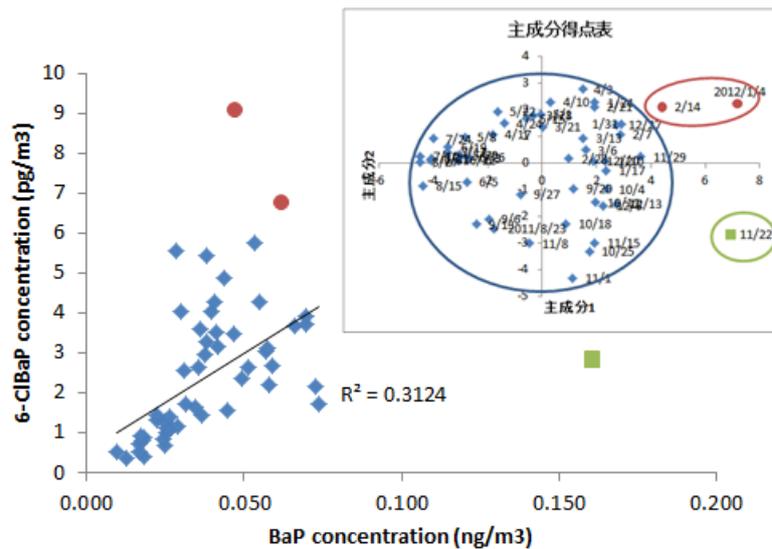


図52. PM1.1におけるハロゲン化PAHの主成分得点表と6-ClBaPとBaPとの濃度相関

次に、代表的なハロゲン化PAHと炭素成分、水溶性イオン成分、ならびに金属成分との濃度相関

について検討した。工場地帯ならびに都市部においてECは多くのハロゲン化PAHsと有意な濃度相関を示した(表15)。さらに、ハロゲン化PAHsは上記の結果で燃焼由来と推定された硝酸イオン濃度とも有意な相関を示していることから、化石燃料等の燃焼行為で生成したことが示唆された。次に、発生源指標によく用いられている金属成分をみると、バイオマス燃焼の指標とされているK、鉄鋼業の指標となっているMn、石油燃焼の指標となっているV、潤滑油の指標となっているZn、ブレーキパッドの指標となっているCuの濃度はいずれもいくつかのハロゲン化PAHと有意な濃度相関を示していることから、これらもハロゲン化PAHsの発生源に含まれていることが示唆された。

表15. ハロゲン化PAHと炭素成分、水溶性イオン、重金属濃度間の相関  
(上段：工業地帯、下段：都市部)

工業地帯のTSP1におけるハロゲン化PAHと元素との濃度相関										
	9-ClPhe	9-ClAnt	3-ClFlu	8-ClFlu	1-ClPy	6-ClChry	7-ClBaA	6-ClBaP	Cl2BaP	Cl3BaP
OC1	**		**	**	**	**	**	**	**	
OC2	*		**	*	**	*	**	*		
OC3	**	*	*		**	**	*			
OC4	**	**	*		**	**				
pyOC	**	**	*		*	**				
EC1	**	**	**		**	**	**			
EC1			*		**		**	**	*	
EC2		**				**				
EC3		**	**	**	**	**	*	**	**	*
OC	**	**	**		**	**	*			
EC					**	**	**	*		
TC	**	**	**		**	**	**			
Na			**	*	**		*	*		
NH4-H	**		**	**	**	*	*	*		
K	*	**				**				
Mg		**	*	**			*	*	*	
Ca	**	**	*		*	**				
Cl		*	*				*	*	*	
NO3	**		**	**	**	**	*	**		
SO4		**								
S		**			*					
K	**	**	*			**				
Ca	**	**				**				
Ti	**	*	*			**				
V		**	**	**		**		*	*	
Cr										
Mn	**	**				**				
Fe	**	**				**				
Ni										
Cu	**	**	*		*	**	*			
Zn		*			**	*	**	*		
Pb	*	**				**				
都市部のTSP1におけるハロゲン化PAHと元素との濃度相関										
	9-ClPhe	9-ClAnt	3-ClFlu	8-ClFlu	1-ClPy	6-ClChry	7-ClBaA	6-ClBaP	Cl2BaP	Cl3BaP
OC1	*	**	**		**		**	**	**	**
OC2	**	*			**					
OC3		*								
OC4	**	**							**	**
pyOC	*	**			*	*				*
EC1	**	*			**	**	**	**		*
EC1			*		**		**	**		*
EC2	*	**				**			*	*
EC3		**	**		**	**	**	**	**	**
OC	**	**			*	*				
EC	*		*		**	**	**	*		
TC	**	**			**	*				
Na	**	*	**		**	*	**	**	**	**
NH4-H	**		**	**	**	**	**	**		
K		**								
Mg		**	**				**	**	**	**
Ca		*			*	*				
Cl		**					*	*	*	*
NO3	*		**	*	**	**	**	**	*	
SO4	*	**			*	*				*
S	**	**	**	**	**	**	*			
K					*	*				
Ca	*	*			**	**				
Ti						*				
V		**				*		*	**	**
Cr	*	**				**			*	
Mn	*	**				**				
Fe		**				*				
Ni	**	**				**			**	*
Cu	**	**	*		**	**	**	*		
Zn	**	**			**	**	**	*		
Pb	**	**	**	**	**	**	**	*		

無相関の検定 [上三角：P値/下三角：判定 (\*:5% \*\*:1%)]

## b トンネル粉塵を用いたハロゲン化PAHsの発生源解析

ハロゲン化PAHsの発生源探索として、産業技術総合研究所より入手したPAH分析用認証標準物質トンネル粉塵 (NMIJ CRM7308aAIST) を用いてハロゲン化PAHsの分析を行った。その結果、24種中19種のハロゲン化PAHsが検出された(表16)。その濃度は総ハロゲン化PAHs濃度で平均914 ng/gであった。一方、今回捕集された大気試料の総ハロゲン化PAHs濃度結果と比較すると、工業地帯で553 ng/g、都市部で447 ng/gであった。このことからトンネル粉塵は大気試料よりも高濃度にハロゲン化PAHsを含んでおり、自動車排ガスは大気中のハロゲン化PAHsの発生源の一つであることが示唆された。そこでトンネル粉塵試料と環境大気中の浮遊粒子におけるハロゲン化PAHs濃

表16. トンネル粉塵ならびに工業地帯、都市部大気におけるハロゲン化PAH濃度

	Tunnel dust		Industrial site		Urban site	
	Ave (ng/g)	SD	pg/m <sup>3</sup>	ng/g	pg/m <sup>3</sup>	ng/g
9-ClPhe	102.7	3.6	0.53	14.18	0.40	12.93
2-ClAnt	225.3	4.6	0.42	11.28	0.42	13.82
9-ClAnt	4.2	0.2	0.20	5.46	0.11	3.57
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	13.1	0.8	0.01	0.30	0.03	1.09
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant +1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	18.0	0.4	0.14	3.83	0.14	4.67
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	30.7	0.7	0.12	3.22	0.12	3.80
3-ClFlu	73.2	3.3	0.63	16.87	0.51	16.69
8-ClFlu	nd	-	0.15	4.08	0.14	4.60
1-ClPy	164.8	2.8	3.02	80.83	1.97	64.24
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	5.2	0.3	0.23	6.09	0.21	6.98
1,3-Cl <sub>2</sub> Flu	7.3	0.7	0.04	1.07	0.10	3.32
3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	15.1	2.2	0.27	7.23	0.21	6.91
Cl <sub>2</sub> Py	18.3	3.9	0.53	14.21	0.43	14.00
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	10.1	1.3	0.31	8.32	0.27	8.81
6-ClChry	44.1	3.3	0.81	21.56	0.35	11.54
7-ClBaA	146.5	9.1	2.12	56.65	1.11	36.13
Cl <sub>3</sub> Py	nd	-	0.55	14.63	0.50	16.44
6,12-Cl <sub>2</sub> Chry	12.1	1.0	0.05	1.44	0.17	5.40
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	9.8	0.8	0.12	3.10	0.09	3.07
Cl <sub>4</sub> Py	nd	-	0.43	11.58	0.45	14.75
6-ClBaP	13.8	0.7	7.16	191.66	4.38	142.92
Cl <sub>2</sub> BaP	nd	-	2.13	56.97	1.50	49.01
Cl <sub>3</sub> BaP	nd	-	0.69	18.45	0.46	15.03
Total ClPAH	914.4	12.1	20.67	553.01	13.71	446.98

度の組成比を比較した。トンネル粉塵において2-ClAntの比率は最も高く25%であったのに対して、大気試料では2~3%であった(図53)。また、大気試料で最も比率が高かった6-ClBaPは32~35%であったのに対し、トンネル粉塵では僅か2%であった。トンネル粉塵では3環系のハロゲン化PAHsは全体の44%であったのに対し、大気試料では8~10%であり、5環系のハロゲン化PAHsではトンネル粉塵で2%、大気試料で46~48%であった。よって自動車から排出されるハロゲン化PAHsは3~4環系の比較的低分子のハロゲン化PAHsを生成すると思われる。また、大気浮遊粒子中のハロゲン化PAHsは自動車排ガスの寄与は比較的小さく、5環系のハロゲン化PAHsを生成する発生源の影響が大きいことが示唆された。

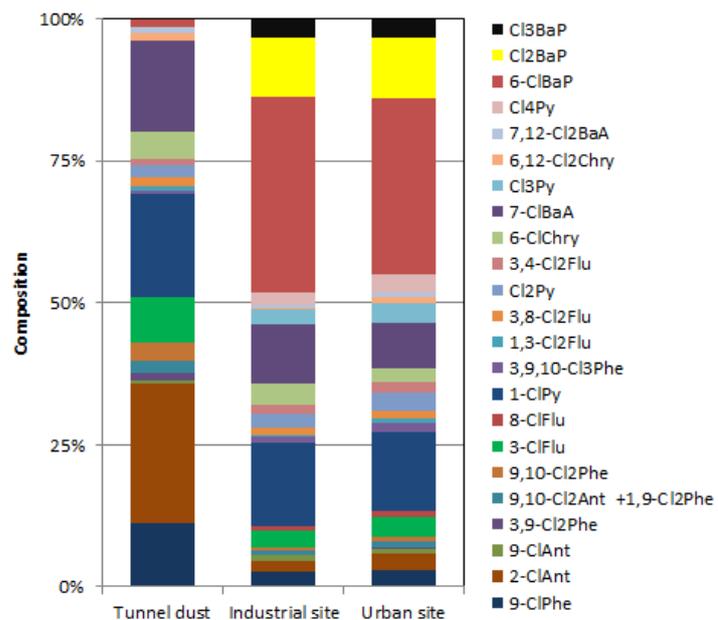


図53. トンネル粉塵ならびに工業地帯、都市部大気におけるハロゲン化PAH濃度組成比

### c PMF法によるハロゲン化PAHsの発生源解析

大気粒子中のハロゲン化PAHsの発生源を推定するためにレセプターモデルの一つであるPMF法により解析を行った。PMF法は因子分析の一つであり、多成分の変動要素から複数のパターンを抽出する統計モデルである。抽出された因子のプロファイルに着目することで、その因子の由来を推定することができる。また、測定値に対する各因子の寄与も求められる。CMB（Chemical Mass Balance）法との違いは発生源に関する情報を必要としない点である<sup>9)</sup>。

PMF法による計算には、工業地帯ならびに都市部における粒子、ハロゲン化PAH、PAH、炭素成分、イオン成分、金属成分の各濃度データを用いて行った。また、因子数はPMF解析の繰り返し計算により得られたQの分散が小さく、且つ理論値に近くなる値から因子数6に決定した。図54には因子数6で計算した場合に導出された代表的な各因子のプロファイルを因子間の相対比で示した。因子1はOC1の負荷が大きく、夏季に負荷が小さくなる傾向を示したことから、冬季の燃焼系の寄与を表す因子として解釈した。因子2はアンモニウムイオン、硫酸イオンの負荷が大きいことから、硫酸系二次生成の寄与を表す因子として解釈した。因子3はCr、Znの負荷が大きいことから工場の寄与を表す因子として解釈したが、EC、Cuの負荷も認められることから自動車等交通関係の発生源の混在が示唆された。因子4はV、Niの負荷が大きいことから、重油燃焼の寄与を表す因子として解釈した。また、Feの負荷も認められることから鉄鋼業の発生源の混在が示唆された。因子5はKやEC1の負荷が比較的大きかったことからバイオマスや廃棄物燃焼の寄与を表す因子として解釈した。因子6はNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Tiの負荷が大きかったことから越境汚染による黄砂の寄与を表す因子として解釈した。

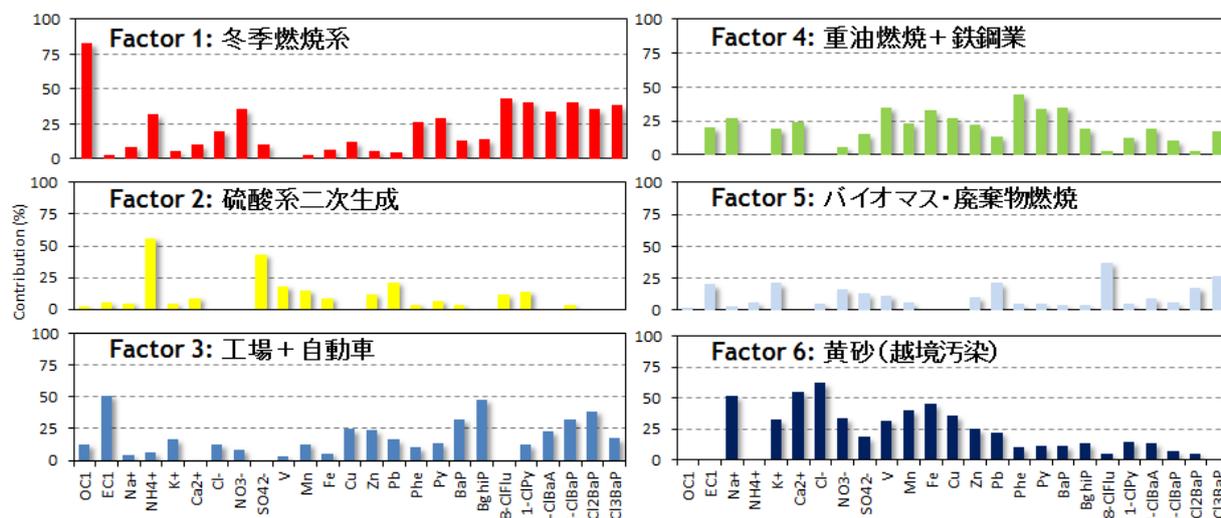


図54. PMF法による各因子の相対比

推定された各因子の寄与率の変化を時系列で表したところ、工場地帯では都市部に比べて冬季に冬季燃焼系の寄与が大きくなる傾向を示した（図55）。また、重油燃焼や鉄鋼業の寄与も夏季において工業地帯で高くなる傾向を示した。これらの因子は工業活動によるものであり、実際の

地域の特徴と一致した結果である。一方、都市部においてはバイオマス燃焼、廃棄物燃焼の寄与が工業地帯よりも高くなる傾向が見られた（図55）。今回サンプリングを実施した都市部周辺においてバイオマスや廃棄物の燃焼を行うような大規模事業所は確認できなかったため、小規模な事業所の影響が考えられる。

上記の結果より、BaPの塩素置換体が大気ハロゲン化PAHs汚染の大きな影響因子であることが明らかとなり、これら化合物は工業地帯の冬季で濃度が高くなる傾向を示している。この増加傾向は因子1の冬季燃焼系の寄与率変化と極めて類似したプロファイルを示している。このことから、BaP塩素置換体は冬季の燃焼系固定発生源によって生成されることが示唆された。

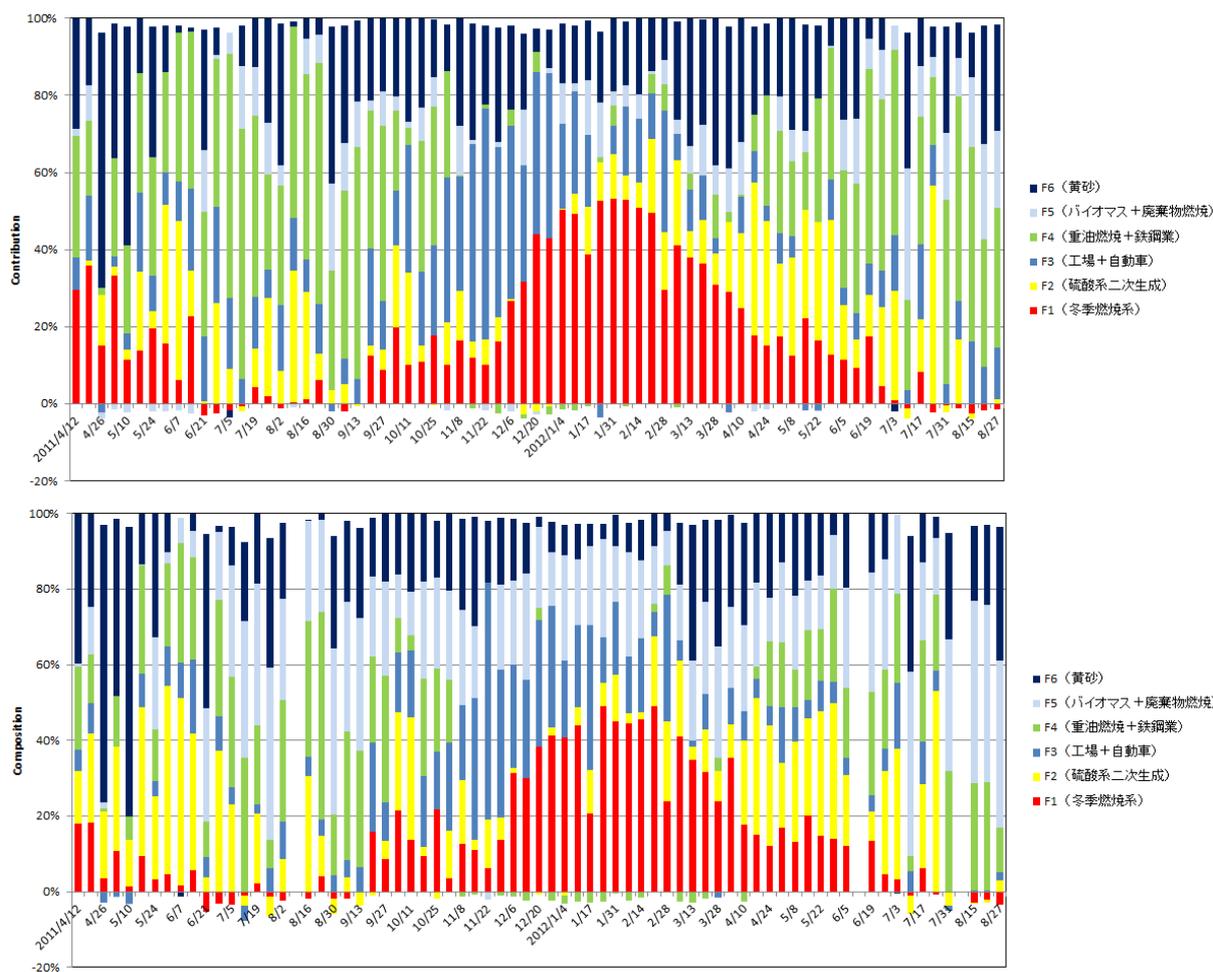


図55. 各発生源寄与の時系列変化（上段：工業地帯、下段：都市部）

次に、抽出された各因子に対するハロゲン化PAHsならびにPAHsの寄与率を算出した。その結果、最も大きなハロゲン化PAHsの発生源は冬季燃焼系であり、その寄与は全体の39%と見積もられた（図56）。次いで、工場・自動車の寄与が21%、バイオマス・廃棄物燃焼が17%の順に高い寄与を示し、これら人為的な燃焼由来の発生源が全体の約80%を占めていた。

一方、PAHsの最も大きな発生源寄与は重油燃焼・鉄鋼業由来であり、次いで工場・自動車、冬季燃焼系の順になった。PAHsの発生源の寄与率はハロゲン化PAHsの場合とは若干異なる傾向を示

したことから、両者にはそれぞれ特有の発生源が存在するところを示唆している。しかしながら、微小粒子においてはハロゲン化PAHsと親PAHs濃度に有意相関が認められたことから、一部の発生源ではPAHsの生成過程でハロゲン化PAHsもまた生成されていると思われる。また、ハロゲン化PAHsは局所的かつ季節的な発生源の影響が大きいことから、今後の低減対策においては冬季燃焼系の特定やハロゲン化PAHsの生成機構の解明が肝要であると思われる。

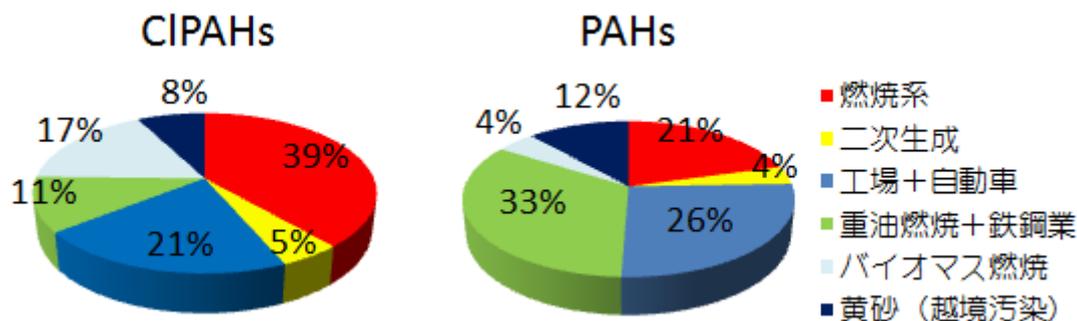


図56. 大気ハロゲン化PAHsならびにPAHsの発生源寄与率

これまでに、大気ハロゲン化PAHsの発生源について言及した研究例は少なく、大気PAHsと共通した発生源に起因していると認識されていた。すなわち、大気ハロゲン化PAHsの発生源や寄与率の推定を本研究において初めて遂行された。本研究を通じ、都市大気の大気ハロゲン化PAHsの環境動態ならびに発生源寄与率が推定され、ハロゲン化PAHsとPAHsの主要な発生源は互いに異なることを明らかにすることができた。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究では、芳香族塩素化合物の新たな環境リスク因子として注目されているハロゲン化PAHsの合成法を確立し、24種の標準物質を作製するとともに、比較的low価格な分析機器である四重極型GC/MSを用いた高感度分析法を確立した。これらの成果によって、これまでほとんど明らかにされていなかったハロゲン化PAHsの環境動態について大きく進展することが期待される。また、本研究では都市大気におけるハロゲン化PAHsの長期観測を実施し、季節変動や地域特性を明らかにすることができた。とくに、高分子量のハロゲン化PAHs (BaP塩素置換体) が局所的なハロゲン化PAHs濃度の変動要因であることを突き止めた。そのため今後ハロゲン化PAHsの環境汚染低減化には、BaP塩素置換体の生成機構や発生源、大気安定性を解明することが重要であると思われる。また、大気中のハロゲン化PAHsは塩素置換数が増加するにつれて、微小粒子中の存在割合が増加することがわかった。微小粒子と高塩素化PAHs生成の関係は現在のところ明らかとなっていないが、曝露リスクの観点からも今後明らかにする必要があると思われる。さらにPAHの光塩素化反応について検討したところ、酸性 (<math>pH</math>3) ならびに塩素イオン存在下でPAHが逐次的に光塩素化することがわかった。よって、大気の大気ハロゲン化PAHsは一次発生源だけ

ではなく、大気中の二次的な反応によっても生成される可能性がある。また、レセプターモデルであるPMF法から初めて大気ハロゲン化PAHsの発生源解析を行った。ハロゲン化PAHsはPAHsとは異なる発生源寄与を示しており、冬季燃焼系が最大の発生源因子であることが推定された。この知見は、今後のハロゲン化PAHs低減対策において極めて重要であると思われる。

## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究ではPOPs規制物質であるPCDD/DFや候補物質であるPCNと類縁構造を有するハロゲン化PAHsに関する大気環境動態ならびに発生源を推定した。現在のところハロゲン化PAHsに関する研究例は限られており、本研究で得られた成果は今後ハロゲン化PAHsがPOPs追加候補物質に加えられた際の情報提供や討議の場において貢献できると思われる。また、本研究では、PAHを酸性下の食塩水溶液に溶解させ、光照射を行ったところ、塩素化PAHが生成されることを見出した。このような光塩素化反応は、大気浮遊粒子だけではなく、東日本大震災の津波によって打ち上げられたヘドロ上でも進行することが懸念される。本知見は今後の津波被害による曝露リスク影響評価に貢献できると思われる。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文(査読あり)>

- 1) 神谷優太, 今中努志, 池盛文数, 西脇さゆみ, 安藤正典, 大浦健: 名城大学総合研究所紀要, 17, 19-22, (2012)  
“未規制リスク因子の環境動態解析ならびに生体影響評価 - 塩素化多環芳香族類の大気汚染実態調査とダイオキシン受容体活性化能-”

#### <その他誌上発表(査読なし)>

- 1) T. Ohura, Y. Kamiya, F. Ikemori, T. Imanaka, M. Ando: *In Air Quality- New Perspective* (Gustavo Lopez, Benjamin Valdez, Michael Schorr, Eds.), InTech, 313-326, (2012).  
“Analysis of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air”

### (2) 口頭発表(学会等)

- 1) 大浦健、小島光博、雨谷敬史、堀井勇一: 第20回環境化学討論会(2011)  
「都市大気における塩素化多環芳香族炭化水素類の日内変動」
- 2) 三輪良、大浦健: 第20回環境化学討論会(2011)

「塩素化多環芳香族類の光分解挙動と遺伝毒性に関する研究」

- 3) T. Ohura, M. Kojima, Y. Horii: The 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds. Münster, Germany (2011)  
“Diurnal variation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air, Japan”
- 4) 三輪良、大浦健：日本化学会第 92 春季年会（2012）  
「紫外線照射下における塩素化多環芳香族類の動態解析」
- 5) 神谷優太、大浦健：日本化学会第 92 春季年会（2012）  
「GC/QMS による塩素化多環芳香族炭化水素類の高感度分析法の開発及び環境分析への適用」
- 6) 神谷優太、池盛文数、大浦健：日本分析化学会第 61 年会（2012）  
「名古屋市大気中におけるハロゲン化芳香族類濃度の年間変動」
- 7) 神谷優太、大浦健：都市大気の PM2.5 研究会（2013）  
「名古屋市の大気浮遊粒子中における塩素化芳香族類の年間変動および粒径分布」
- 8) 大浦健：薬学シンポジウム - 大気（空気）と健康-（2013）  
「ハロゲン化多環芳香族炭化水素の環境動態と生体影響」
- 9) 神谷優太、池盛文数、飯島明宏、奥田知明、大浦健：第 22 回環境化学討論会（2013）  
「都市大気における塩素化多環芳香族炭化水素類の環境動態ならびに発生源解析」
- 10) Y. Kamiya, F. Ikemori, T. Ohura: SETAC Europe 23<sup>rd</sup> Annual Meeting, Glasgow, Scotland (2013)  
“Environmental factors affecting the concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matters”

### （3）出願特許

特に記載すべき事項はない

### （4）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

### （5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

### （6）その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- 1) Y. Horii, et al. “Occurrences and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators” Environ. Sci. Technol. 42 (2008): 1904-1909.
- 2) 小田順子ほか “大気中の粒子状多環芳香族炭化水素類の濃度変動とその関連要因”環境化学 (2011): 313-320.

- 3) C.E. Bostrom, et al. "Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air" *Environ. Health Perspect.* 110 (2002): 451-488.
- 4) 根津豊彦ほか "NASNにおける大気粒子状物質中の炭素成分濃度" *Bull. Jap. Env. Sanit. Cent.* 18 (1991): 40-46.
- 5) 中央環境審議会大気環境部会微小粒子状物質環境基準専門委員会報告. 平成21年9月
- 6) 溝口進一ほか "大気浮遊粉じん中微量金属濃度について" *宮崎県衛生環境研究年報* 21 (2009): 91-94.
- 7) R. Atkinson, et al. "Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens" *Environ. Health Perspect.* 102 (1994): 117-126.
- 8) B. J. Finlayson-Pitts et al. "Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles" *Science* 276 (1997): 1045-1052.
- 9) 三好猛雄ほか "PMF法によるPM2.5発生源寄与割合の推定" *東京都環境科学研究所年報*(2010): 144-147.

**Elucidation of Secondary-formation Ability and Emission Sources of Halogenated Aromatic Compounds Associated with Airborne Fine Particles**

Principal Investigator: Takeshi OHURA

Institution: Meijo University  
1-501, Shiogamaguchi, Nagoya 468-8502, Japan  
Tel: +81-52-838-2438 / Fax: +81-52-833-5524  
E-mail: ohura@meijo-u.ac.jp

Cooperated by: Nagoya City Environmental Science Research Institute, Takasaki City University of Economics, Keio University

[Abstract]

Key Words: Halogenated PAHs, Non-regulated substance, Photochlorination, Emission source, Positive matrix factorization (PMF)

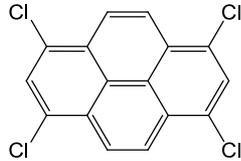
The aim of this study is to evaluate the atmospheric behaviors and emission sources of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (H-PAHs) which are concerned to novel environmental risk substances. Firstly, chemical syntheses of H-PAHs were performed, resulted that 24 species of H-PAHs were newly provided for analytical standard substances. The air samples were collected from April 2011 to September 2012 at two sites (industrial area and urban site) in Nagoya city, Japan. The concentrations of H-PAHs in the air samples were analyzed by using quadrupole GC/MS developed at a high sensitivity, and were detected at all standard substances targeted. Comparing two sites, the concentrations of total H-PAHs in the air could be driven by chlorine-substituted on benzo[a]pyrene emitted in industrial site. On the other hand, the composition of H-PAHs increased in finer particulate matters with increasing the number of chlorine-substituted on PAH. In response to this fact, it was evaluated that photochlorination of PAH in fine particles induce the production of polychlorinated PAH. By photo-irradiation of certain PAH and NaCl dissolved in water/methanol solution, mono-chlorinated PAH was produced in accordance with consecutive reaction model taken from kinetics. However the content of H-PAH produced by photochlorination was estimated at below 5%, so that H-PAHs in the air could derive from the possible emission sources rather than photochlorination of PAH. Next, we evaluated the emission sources from positive matrix factorization (PMF) as receptor model using concentration data including various air pollutants. The PMF analysis arrived at 6 factors as the possible sources. As calculating the contribution ratio of emission sources of H-PAHs based on indicators of sources, the potent sources were occupied at ca. 80% by winter burning, industrial activities, and auto-exhaust. These sources are present in local, which could be

significantly influenced to H-PAHs in the air. This study is first report that emission sources of H-PAHs in the air and the contribution ratios are evaluated.

# RFb-1103 大気微小粒子におけるハロゲン化芳香族類の発生源と二次的形成能の解明

大浦 健(名城大学)

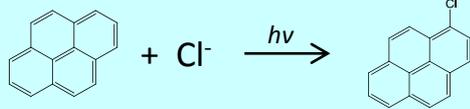
## CIPAHsの合成を確立



<2塩素置換:ラジカル反応  
>3塩素置換:求核置換反応

簡便な塩素化PAHsの合成法を確立

## CIPAHsの光化学反応



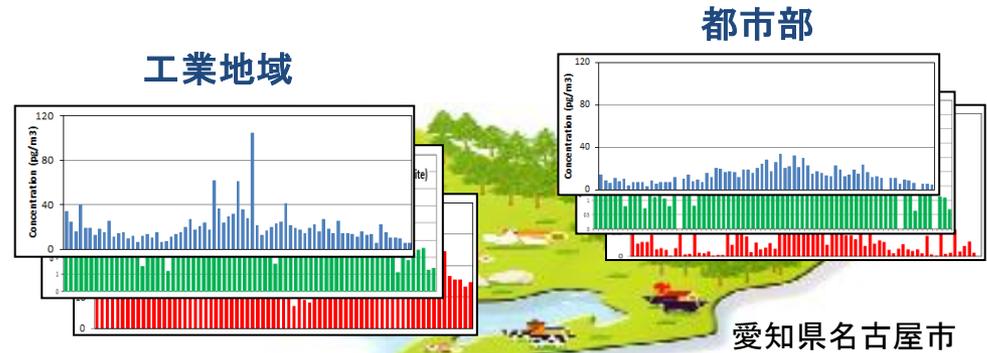
塩素イオン存在下、PAHを光照射することでCIPAHが生成  
⇒ 大気CIPAHsの寄与は低い

### 研究業績

1. T. Ohura, et al.: InTech. (2012).
2. 神谷ら:名城大学総合研究所紀要(2012)

学会・講演会発表国内8件(招待講演2件)、海外2件

## 大気環境分析



大気CIPAHs濃度に地域特性・季節変動・粒径特性  
⇒ 特有の生成機構・発生源が存在

## 発生源解析(PMF法)



大気CIPAHsの発生源寄与を初めて解明  
⇒ PAHsとは異なる発生源の寄与率