

38 降水および乾性降下物による多環芳香族炭化水素の降下負荷量

富山県立大学短期大学部 奥川 光治

Loadings of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Precipitation and Dry Fallout

Toyama Prefectural University Koji OKUGAWA

降水と乾性降下物に含まれる多環芳香族炭化水素(PAHs)に関して1年以上にわたって詳細な調査を実施した。本論文はその結果から、おもに濃度、組成、降下負荷量についてまとめたものである。得られた結論は以下のとおりである。(1)降水中の月平均PAHs濃度は総量で $42\sim700\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ と変動が大きく、11月から3月の冬季に高くなった。(2)降水中のPAHsの組成については、溶存態ではNPT, PNT, PRN, FLRTが多く、5環以上のものは少なかった。懸濁態ではBeAP, I123cdP, BeP, PRNなどが多く、他のPAHsも無視できない程度に含まれていた。(3)乾性降下物による単位面積、単位時間あたりのPAHs降下負荷量は $372\sim1900\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であり、11-1月のサンプルが他の季節に比べ顕著に高かった。(4)乾性降下物中のPAHsの組成については、NPT, PRN, PNT, BeP, I123cdP, FLRTなどの比率が高かった。(5)降水による年間降下負荷量は全成分を合わせると $672\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。季節的には冬季の負荷量が大きく、12月と1月だけで年間の55%を占めた。乾性降下物による負荷量は降水の25.6%と無視できなかった。

キーワード：有機微量汚染物質，多環芳香族炭化水素，降水，乾性降下物，降下負荷量

Key words : organo-micropollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, precipitation, dry fallout, deposit

1. はじめに

降水は大気汚染物質の水環境への流入経路であり、種々の物質を含んでいる。多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油、石炭など化石燃料や木材、廃棄物の燃焼等に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水から検出される物質である。しかも、その一部は発ガン性や内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしており、環境中での動態を評価することが重要な課題となっている。

著者らはここ数年、水環境中における有機微量汚染物質の動態を解明する一環として、降水や屋根流出雨水に注目して、変異原性やPAHsについて、時間変化、季節変化や地域変動を解明してきた(奥川・天野, 1998; 奥川, 1999, 2000, 2002)。本論文は、降水と乾性降下物中のPAHsに関して2001年8月から2003年1月にかけて実施した詳細調査の結果から、おもに濃度、組成、降下負荷量についてまとめたものである。

2. 調査・分析方法

調査地点は富山県射水郡小杉町の住宅団地内にある富山県立大学内に設けた。小杉町は富山市と高岡市の中間にあたり都市近郊の地域である。降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールまたはステ

ステンレス板から製作した採取装置を使用した。設置高さは地面からそれぞれ1m, 1.5mであり、降水の開始時に設置した。乾性降下物は無降水時に、直径30cm, 深さ30cmのステンレス製円筒容器を地面から1mの高さに設置して採取したが、特定の時間帯に偏らないように配慮した。調査は2001年8月から2003年1月まで実施した。

降水の分析項目はPAHsの他に、pH、電気伝導率、懸濁性物質、紫外吸光度、全有機炭素量、変異原性(Ames test)等である。乾性降下物はPAHsと粒子状物質について分析した。降水中のPAHsの分析ではグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製, GB140)で濾過して分画した溶存態(Sol.)ならびに懸濁態(Part.)のサンプルについて、前処理をしたのち分析を行なった。すなわち、溶存態サンプル8LをWaters製のSep-pak plus CSP800カートリッジで固相抽出を行ない、アセトンで脱離し4mLに定容した。アセトン溶液のうち2mLは揮散防止剤として50 μ LのDMSOを加えて窒素気流下、40~50℃でアセトンを蒸発させたのち、アセトニトリルで2mLとした。一方、懸濁態サンプルとして試料水8Lを濾過したグラスファイバーフィルターは風乾または真空凍結乾燥後、ジクロロメタン(DCM)でソックスレー抽出した。抽出液は硫酸ナトリウムのカラムで脱水後ロータリーエバポレータで濃縮し、アセトンにより4mLに定容した。そのうち2mLは溶存態サンプルの場合と同様にアセトニトリルに溶媒置換した。このようにして得られた溶存態ならびに懸濁態サンプルのアセトン、アセトニトリル溶液をそれぞれGC/MS, HPLCの分析に供した。サンプルの濃縮倍率は2000倍である。乾性降下物は円筒容器の内面をグラスファイバーフィルターで拭き取るとともに蒸留水で洗浄し、フィルターと洗浄水を降水と同様に分析した。

PAHsはGC/MS-SIM法によりNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, FluorantheneとPyreneを、また蛍光検出HPLCを用いてアセトニトリル-水によるグラディエント法でBenzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Coroneneを分析した。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, ANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBaIhA, CRNと略記する。使用したGC/MSは島津製作所製のGC-14A/QP-1100WAまたはGCMS-5050A, キャピラリーカラムはJ&W Scientific製のDB-5(長さ30m×内径0.249mm), HPLCは島津製作所製のLC-VPシリーズ, 分析カラムはVydac製の201TP54(長さ250mm×直径4.6mm)である。

3. 結果および考察

3.1 降水中PAHsの濃度

各月1~4回の降水を採取し、PAHsの分析を行なった。各サンプルの採取量を考慮して重加平均をとり、PAHs濃度の月平均値を求めた。図1にPAHs全成分の月平均濃度の季節変動を示した。溶存態で16~270ng・L⁻¹, 懸濁態で14~470ng・L⁻¹, 総量で42~700ng・L⁻¹と変動が大きく、11月から3月の冬季に高くなった。冬季にPAHs濃度が高くなるのは過去の調査でも認められており、これは化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換、大気塊の移動経路などが関連していると思われる。図中のS/Tは溶存態の総量に対する比率であり、0.18~0.67の範囲で変化した。冬季(とくに12月と3月)における懸濁態PAHsの増加が溶存態の増

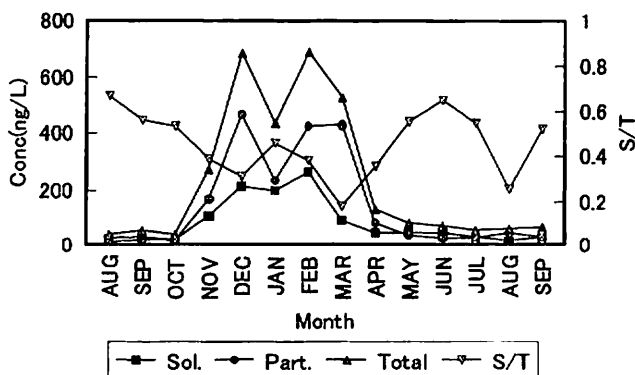


図1 降水中PAHs濃度の季節変動
(全成分, 2001-2002)

加よりも大きいのに対応して、S/T比は冬季に低下した。また、夏季でもSS量が多いとS/T比は低下した。代表的な成分のS/T比を見ると(図2)、水溶解度を反映して低分子ほど大きくなった。S/T比の全期間平均値はNPT 0.79, PNT 0.64, FLRT 0.50, CRS 0.18, BaP 0.05, CRN 0.01などとなった。

3.2 降水中PAHsの組成

PAHsの組成について言うと、溶存態(図3)ではNPTが14~62%(平均28%)で最も多く、次いでPNT 12~29%

%(24%), PRN 3.6~19%(14%), FLRT 5.3~17%(12%)が多く、5環以上のものは少なかった。NPTが冬季に減少したのに対し、PNT, FLRT, PRNは冬季に増加した。NPTが夏季に多いのは気温の上昇に伴い発生源からの蒸発量が増加することによって考えられる。懸濁態(図4)ではBeAP 5.1~19%(15%), I123cdP 0~15%(11%), BeP 4.6~16%(11%), PRN 8.0~20%(11%)などとなっており、他のPAHsもNPTからCRNまで無視できない程度に含まれていた。しかし、NPTを除くFLRNまでの低分子の比率は小さかった。PAHsの発生源はおもにディーゼル車など自動車排ガスや工場、住宅などから排出される燃焼排ガスであると考えられ、ガス状および粒子状で排出されており、粒子状のものは不完全燃焼で生成

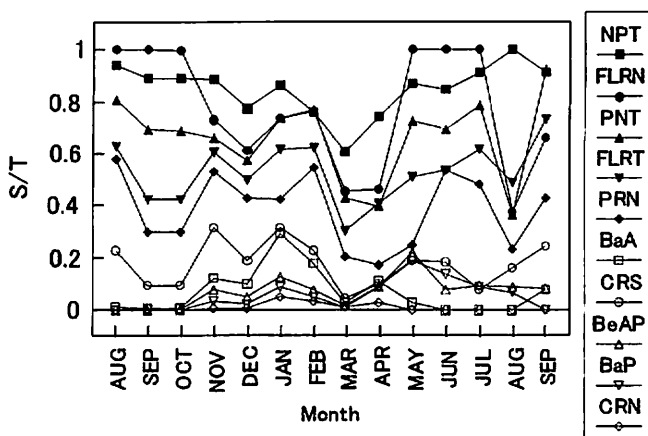


図2 各PAHのS/Tの季節変動(2001-2002)

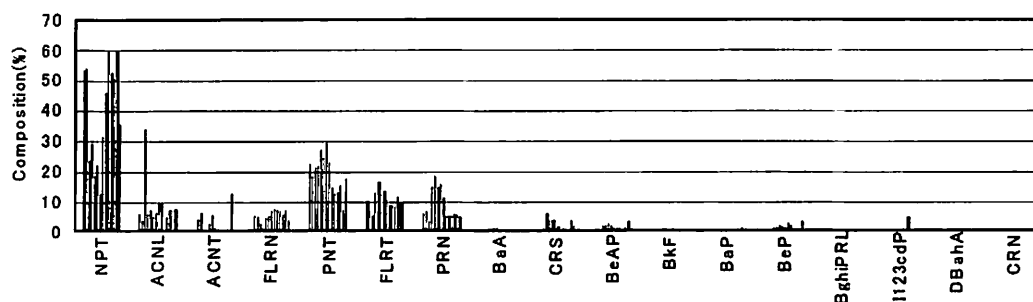


図3 降水中のSol-PAHsの組成(2001-2002)
棒グラフは2001/8から2002/9までを示す

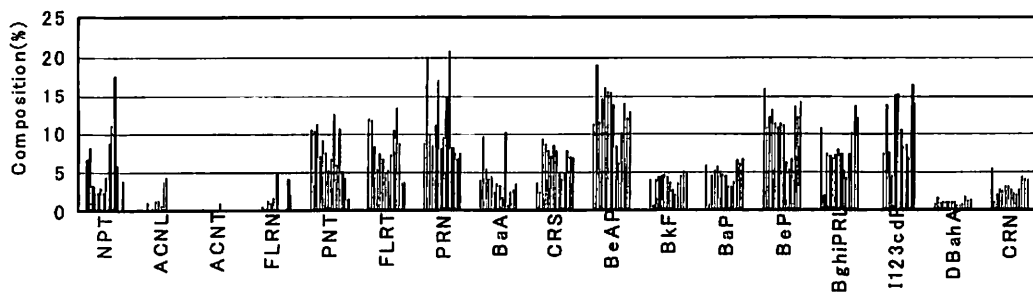


図4 降水中のPart-PAHsの組成(2001-2002)
棒グラフは2001/8から2002/9までを示す

した黒煙(炭素)粒子の表面に吸着されている。以上の結果は、低分子のPAHsではガス状で排出されたり、粒子状で排出された後酸化し、降水に取り込まれる比率が一定量あること、高分子のPAHsでは粒子状で排出され、降水に取り込まれる比率が多いことを示している。

3.3 乾性降下物によるPAHsの降下負荷量と組成

乾性降下物は1~2ヶ月に1度の頻度で計7回採取した。各サンプルの延べ採取時間は7~16日である。図5は粒子状物質とPAHsの単位面積、単位時間あたりの降下負荷量の季節変動を示したものである。単位時間あたりで示しているの

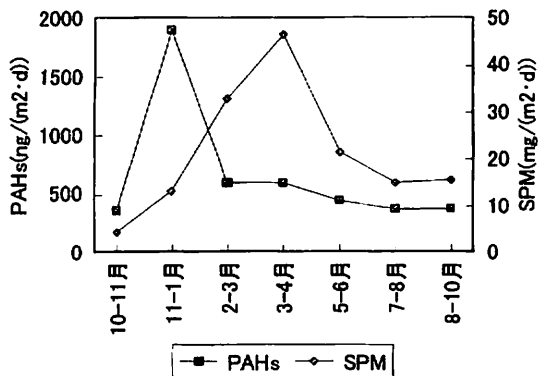


図5 乾性降下物による降下負荷量

各期間の総降下負荷量を表しているわけではない。粒子状物質量は2-3月と3-4月のサンプルで32.8, 46.7 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、他の季節(4.53~21.5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)と比較して多くなったが、これは黄砂の影響によるものである。PAHsは11-1月のサンプルが1900 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ で他のサンプル(372~606 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)に比べ顕著に高かった。降水でも12月のPAHs濃度が高くなるのに対応しているが、降水の場合2~3月も12月と同程度に懸濁態PAHs濃度が高く、それとは対応していない。一方、図6は乾性降下物に含まれるPAHsの組成の季節変動を示したものである。年間通して見ると、NPT, PRN, PNT, BeP, I123cdP, FLRTなどの比率が高かった。また、降下負荷量が増加した11-1月のサンプルではとくにPRNとBaAの比率が大きく、これらが降下負荷量増加の主要因と考えられる。さらに、降水の溶存態PAHsと同様に夏季にはNPTの比率が増加した。この増加は溶存態として分析されたものであり、ガス状で降下したものである。よって、気温の上昇に伴う蒸発量の増加により大気中の存在量が増え、乾性降下量も増加したものと考えられる。

3.4 降水および乾性降下物によるPAHsの降下負荷量

降水による月毎のPAHs降下負荷量はPAHs濃度の月平均値に月降水量を乗じて算出した。乾性降下物については、単位面積、単位時間あたりのPAHs降下負荷量に無降水時間を乗じて、月毎の降下負荷量を算出した。無降水時間の算定は以下のようにした。すなわち、降水時間は0.5mm以上の毎時降水量が記録された時間にその前後2時間を加えた時間とし、無降水時間は逆算して求めた。

図7は2001年10月から2002年9月における降水および乾性降下物による年間負荷量を、PAH各成分と全成分について示したものである。降水の溶存態と懸濁態とを合わせた総量で見ると、PNTが最も多く、

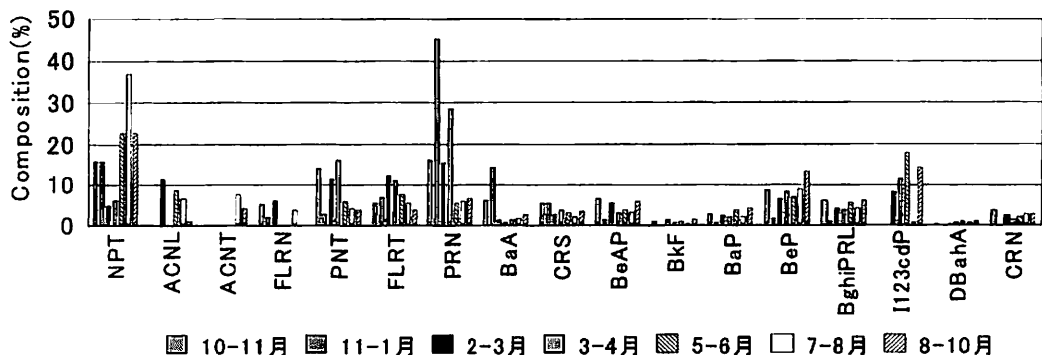


図6 乾性降下物中のPAHsの組成

$92.1\text{g}\cdot\text{km}^2\cdot\text{y}^{-1}$ であり、次いでPRN, NPT, BeAP, FLRTが多かった。全成分を合わせると $672\text{g}\cdot\text{km}^2\cdot\text{y}^{-1}$ であった。総量に対する溶存態の比率を見ると、例えばNPTで0.82, PNTで0.66, PRNで0.41, BaPで0.05, CRNで0.02と、水溶解度を反映して低分子のPAHsほど高い傾向にあった。季節的な変化では、冬季の負荷量が大きく、12月と1月だけで年間の55%を占めた。一方、乾性降下物による負荷量は、成分別では降水の6.2~66.6%, 全成分で25.6%($172\text{g}\cdot\text{km}^2\cdot\text{y}^{-1}$)と無視できなかった。とくに、BaAとPRNでは50%を超えた。季節的には冬季が大きくなったが、降水ほどではなかった。

4. おわりに

水環境中における有機微量汚染物質の動態を解明する一環として、降水と乾性降下物に含まれるPAHsに関して2001年8月から2003年1月にかけて詳細な調査を実施した。本論文はその結果から、おもに濃度、組成、降下負荷量についてまとめたものである。得られた結論は以下のとおりである。(1)降水中の月平均PAHs濃度は、溶存態で $16\sim270\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $14\sim470\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、総量で $42\sim700\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ と変動が大きく、11月から3月の冬季に高くなった。(2)降水中のPAHsの組成については、溶存態ではNPTが14~62%(平均28%), PNT 12~29%(24%), PRN 3.6~19%(14%), FLRT 5.3~17%(12%)が多く、5環以上のものは少なかった。懸濁態ではBeAP 5.1~19%(15%), I123cdP 0~15%(11%), BeP 4.6~16%(11%), PRN 8.0~20%(11%)などとなっており、他のPAHsも無視できない程度に含まれていた。(3)乾性降下物による単位面積、単位時間あたりのPAHs降下負荷量は11-1月のサンプルが $1900\text{ng}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ で他のサンプル($372\sim606\text{ng}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$)に比べ顕著に高かった。(4)乾性降下物中のPAHsの組成はNPT, PRN, PNT, BeP, I123cdP, FLRTなどの比率が高かった。(5)降水による年間降下負荷量は全成分を合わせると $672\text{g}\cdot\text{km}^2\cdot\text{y}^{-1}$ であった。季節的には冬季の負荷量が大きく、12月と1月だけで年間の55%を占めた。乾性降下物による負荷量は、成分別では降水の6.2~66.6%, 全成分で25.6%($172\text{g}\cdot\text{km}^2\cdot\text{y}^{-1}$)と無視できなかった。

本研究は平成13~14年度文部科学省科学研究費の補助を受けて実施したものである。調査研究を共に実施してくれた研究室ゼミ生の野坂広恵さん、高倉裕子さん、田嶋寛史君、宮崎徳明君、森口舞子さん、蒲生優子さん、立川智哉君、三屋久美さんに紙面を借りて謝意を表したい。

5. 参考文献

- 奥川光治(1999)降水中の有機微量汚染物質の時間変動特性, 環境衛生工学研究, Vol. 13, No. 3, 144-149.
 奥川光治(2000)降水中の有機微量汚染物質の地域変動特性, 環境衛生工学研究, Vol. 14, No. 3, 208-213.
 奥川光治(2002)多環芳香族炭化水素および変異原性から見た屋根流出雨水水質の流出特性, 水環境学会誌, Vol. 25, No. 1, 57-64.
 奥川光治, 天野智順(1998)降水の変異原性に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol. 12, No. 3, 186-191.

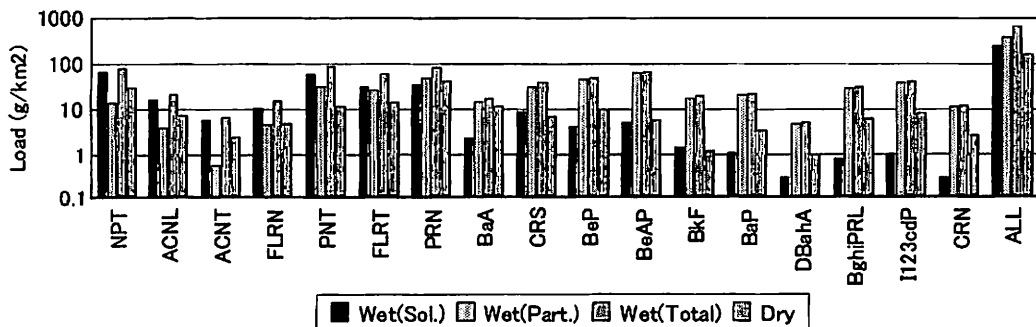


図7 降水および乾性降下物による降下負荷量(2001/10-2002/09).