

(44) 北陸・東海におけるPAHs降下量の 季節および地域変動特性

奥川 光治

富山県立大学短期大学部環境システム工学科 (〒939-0398 富山県射水市黒河5180)

E-mail: okugawa@pu-toyama.ac.jp

北陸地方から東海地方に至る調査地点で、2003年から2005年までの2回の冬期に実施した調査から、PAHs降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。得られた結論は以下のとおりである。(1)北陸地方では冬期においてPAHs降下量が増大した。しかも、農村部・山間部においても都市・都市近郊部と大きな差はなかった。しかし、東海地方では冬期における増加が認められなかった。(2)クラスター分析を適用したところ、PAHsの組成は北陸と東海で相違があり、さらに東海の中では美並と名古屋に相違があった。また北陸では地点間の相違よりも時期による相違の方が大きかった。(3)PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を重回帰分析で解析したところ、最も説明能力のある気象因子は風向であった。次いで降水量や全天日射量も説明能力があった。

Key Words : polycyclic aromatic hydrocarbons, atmospheric deposition, cluster analysis, multi-regression analysis, long-range transport

1. 緒 言

有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性があるため、有害な有機微量汚染物質による人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。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、土壌などから検出される物質である。しかも、その一部や誘導体には発ガン性や変異原性¹⁾、内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしているものがあり、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。大気汚染物質は、降水や降下塵(乾性降下物)などの大気降下物として陸域および水域へ流入しているので、大気降下物中のPAHsの含有特性と降下量を解明することが必要である。

大気環境におけるPAHsの動態に関して、従来から多くの研究が取り組まれてきた。Baek et al.²⁾は発生源と大気中濃度について、また、乾性沈着・湿性沈着や長距離輸送、分解や変化、気相-固相間の分配などの挙動について、さらにはサンプリング上の問題について、多くの研究を総括した。世界保健機関など³⁾も同様にPAHsの発

生、分布と変化ならびに毒性学的知見を要約した。本研究の対象である降水や大気降下物に関する調査研究例^{4~9)}を見ると、降水中のPAHs濃度は $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ のオーダーであり、化石燃料消費量を反映して冬期に高く夏期に低い傾向を示すことが、また、PAHs降下量は $10\sim10^3\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ 程度と報告され、降水量の多寡に影響されることが指摘されてきた。また、大気中のPAHs濃度に関しても粒子状では冬期に高く夏期に低い傾向を示す^{10~12)}が、ガス状では必ずしもそうではないことも示されている¹¹⁾。さらに最近では、大気中の光反応に関して、実フィールドに近い状況で、大気粉塵および堆積粉塵中のPAHsの減少特性を考察した研究¹³⁾も見られる。著者は富山における降水中のPAHs濃度とその季節変化特性、降水と乾性降下物によるPAHs降下量を解明するため、富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで詳細な調査を実施した。その結果、とくに冬期におけるPAHs降下量の顕著な増大が認められた。その原因として冬期における化石燃料消費量の増加と東アジア諸国からの長距離輸送、夏期におけるPAHsの光変換による減少などが考えられた^{14,15)}。

そこで本研究では、冬期におけるPAHs降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東

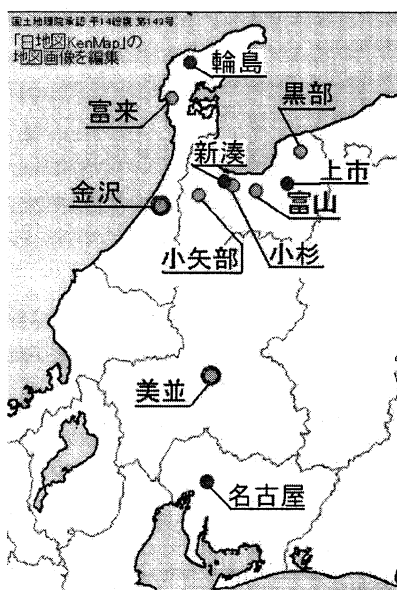


図-1 調査地点.

○:1年目, ●:2年目.

海地方に至る調査地点で、2003年から2005年までの2回の冬期において、デポジットゲージを用いた大気降下量に関する調査を実施した^{16),17)}。本論文では、その調査結果にクラスター分析と重回帰分析を適用し、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明するとともに気象条件の影響の解析を行なった。

2. 調査・分析方法

(1) 調査概要

調査地点(図-1参照)は、1年目(2003年11月上旬～2004年4月上旬)が石川県の富来町と金沢市、富山県の小矢部市、小杉町、富山市、黒部市、ならびに岐阜県的美並村(2004年3月より郡上市)の7ヶ所である。2年目(2004年11月上旬～2005年4月下旬)は、石川県の輪島市と金沢市、富山県の新湊市と上市町、岐阜県の郡上市美並、ならびに愛知県名古屋市の6ヶ所であり、1年目の調査に比べ、より広範囲に及んでいる。輪島、富来、小矢部、上市、黒部および美並の調査地点は市街地から離れている。また、国道・主要地方道から離れている(最小でも200m以上)が交通量の少ない地点であり、都市部ならびに自動車交通の影響を受けない地点として選定した。金沢、富山および名古屋は都市部として、ならびに新湊と小杉は都市近郊部として選定した。これらの地点も幹線道路から離れているか、大気降下物採取装置をビルの屋上に設置しており、直接的な自動車排ガスの影響



図-2 大気降下物採取装置.

の少ない地点である。また、美並と名古屋は冬の気圧配置による降雪が見られない東海地方の地点として選定した。

大気降下物の採取は直径39cmのステンレス製ロートとタンクから製作したデポジットゲージを使用し、降水と乾性降下物を区別なく採取した(図-2参照)。ロートの中心には直径2cmの開口部があり、1mm間隔のステンレス製メッシュで覆われている。予備的な実験によると、採取期間中の水の蒸発はほとんど認められない。2年目の調査では、さらに蒸発を防止するため、ロート開口部は浮子(中空褐色ガラス玉)で閉じられた構造とした。雪は凍結防止用ヒーターで融かして採取した。設置高さは設置面から約1.2mである。採取期間は地点により多少異なるが、1年目は2003年11月上旬～中旬、11月下旬～12月上旬、12月上旬～中旬、12月下旬～2004年1月中旬、1月下旬～2月中旬、2月中旬～3月中旬、ならびに3月中旬～4月上旬で、11～31日の間隔で採取した連続7期間である。2年目は2004年11月上旬～中旬、11月下旬～12月上旬、12月中旬～下旬、12月下旬～2005年1月中旬、1月中旬～2月上旬、2月上旬～下旬、3月上旬～中旬、3月下旬～4月上旬、ならびに4月中旬～下旬で、15～27日の間隔で採取した連続9期間である。原則として同一の降水が同じ採取期間に入るようにした。

試料水として降水を回収した後、ロートの壁面と底面およびタンクの内面に付着した粒子状物質をグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製GB-140、捕留粒子径0.4 μ m)で拭き取るとともに蒸留水で洗浄し、洗浄水も試料水に加えた。分析項目はPAHsの他に電気伝導率、粒子状物質質量等である。

表-1 1年目の調査(2003-4)における
採取日数(単位:d).

期間	富来	金沢	小矢部	小杉	富山	黒部	美並
11月上中			12.8	11.9	11.3	12.0	
11月下-12月上	17.0	17.0	13.1	15.0	15.3	13.9	
12月上中	14.0		16.9	16.8	17.4	15.8	20.9
12月下-1月中	31.0	31.0		31.1	28.0		28.5
1月下-2月中	23.9	24.1		25.4	28.0		25.6
2月中-3月中	29.0	29.0		26.4	26.0		27.9
3月中-4月上	21.1	20.9		23.1	22.2		22.0

(2) サンプルの前処理

採取した試料水は全量をグラスファイバーフィルターで濾過した。濾液を溶存態(Sol)サンプルとして、またフィルターはデポジットゲージの拭き取りに用いたフィルターも合わせて粒子態(Part)サンプルとして、以下の前処理をしたのち分析を行なった。

溶存態サンプルは8Lを用いて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のジメチルスルホキシド(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、粒子態サンプルとしてグラスファイバーフィルターは、冷蔵庫内のシリカゲルデシケータによる乾燥後、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を使用し45℃で減圧せずに濃縮し、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粒子態サンプルのアセトン溶液、アセトニトリル溶液をそれぞれGC/MS, HPLCの分析に供した。

なお、使用したアセトン, DCM, 硫酸ナトリウム, さらに固相抽出カートリッジの活性化に使用するエタノール, 酢酸エチルは残留農薬分析用を使用した。また、アセトニトリルはHPLC用を、DMSOは生化学用を使用した。また、採取した試料水は冷蔵庫で保存するとともに、溶存態サンプルの固相抽出までと粒子態サンプルの乾燥までの前処理はサンプル採取後できるだけ速やかに行なった。乾燥したグラスファイバーフィルターは-20℃の冷凍庫で、前処理後の濃縮サンプルは冷凍庫において-20℃で保存した。

(3) PAHsの分析

PAHsはGC/MS-SIM法により低分子量の4成分(Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, 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高分子量の10成分(Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]

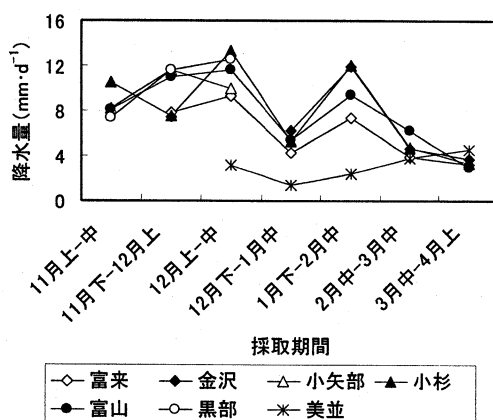


図-3 1年目の調査(2003-4)における
1日あたり降水量.

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ANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahA, CRNと略記する。

使用したGC/MSは島津製作所製の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。なお、サンプルの前処理, 分析における回収率を、次に示すように標準物質を添加した空試験で求めた。すなわち、固相抽出法では3~4環のPAHs標準物質100ngを添加した蒸留水4Lを固相抽出カートリッジに通水した後、サンプルと同様に前処理・分析し、回収率を求めた。ソックスレー抽出法では抽出に用いるDCMに3~7環のPAHs標準物質100ngを添加した後、サンプルと同様に前処理・分析し、回収率を求めた。回収率は成分によって異なり、3回の実験の平均値として、固相抽出法では74~100%, ソックスレー抽出法で85~100%であった。回収率によるデータの補正は行なっていない。また、GC/MSとHPLCの分析値の変動係数は1.6~12%程度である。

以下で示すPAHs量の評価は溶存態と粒子態を合わせた総量で行なった。これはサンプル回収時に採取装置を蒸留水で洗浄し、洗浄水も合わせて分析しているので、溶存態と粒子態への分配が変化していると考えられるからである。

3. 調査結果および考察

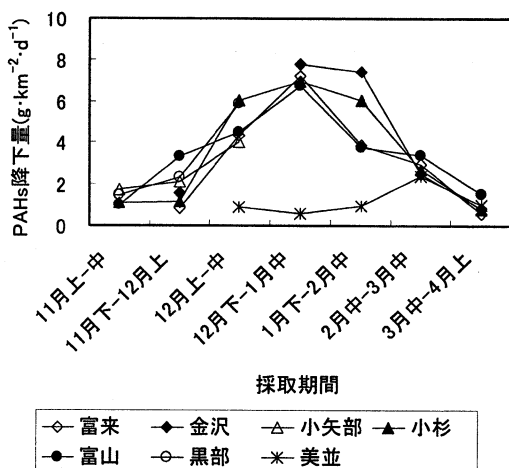


図-4 1年目の調査(2003-4)における1日あたりのPAHs降下量。

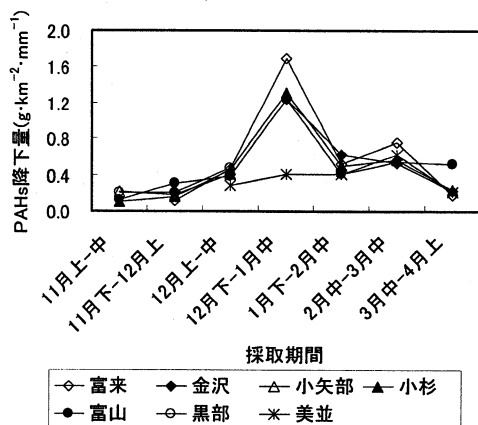


図-5 1年目の調査(2003-4)における降水量1mmあたりのPAHs降下量。

(1) PAHsの降下量

本節ではPAHs全成分の降下量に注目する。

a) 1年目(2003/11～2004/4)の調査結果

表-1に各採取期間の採取日数を示す。12月中旬までは11～21日であり、それ以降は21～31日であった。また、図-3は1日あたりの降水量を示している。12月から2月までは冬型の気圧配置の影響で、東海地方の美並の降水量が北陸に比べ顕著に少なかった。北陸地方もこの期間ずっと降水量が多いわけではなく、12月下旬～1月中旬は前後の期間の半分程度であった。北陸地方の中では富来の降水量が少ない傾向にあった。これは富来が他の地点より、立山連峰、白山連峰などの脊梁山脈から離れているためである。

図-4は各調査地点における単位面積および1日あたりの降下量を示したものである。1日あたりの降下量とした

表-2 2年目の調査(2004-5)における採取日数(単位:d)。

期間	輪島	金沢	新湊	上市	美並	名古屋
11月上-中	18.1	19.0	18.3		19.0	18.9
11月下-12月上	19.9	19.0	18.9		21.0	21.0
12月中-下	18.0	19.2	21.0	17.8	17.0	17.1
12月下-1月中	22.0	18.8	15.0	17.8	20.0	20.0
1月中-2月上	20.0	22.0	26.8	26.0	24.0	24.0
2月上-下	21.0	21.2	20.1	21.0	22.0	21.0
3月上-中	22.0	21.9	22.0	21.0	20.0	21.1
3月中-4月上	20.0	18.1	20.9	20.0	20.9	20.9
4月中-下	16.0	16.1	16.0	14.9	15.0	15.0

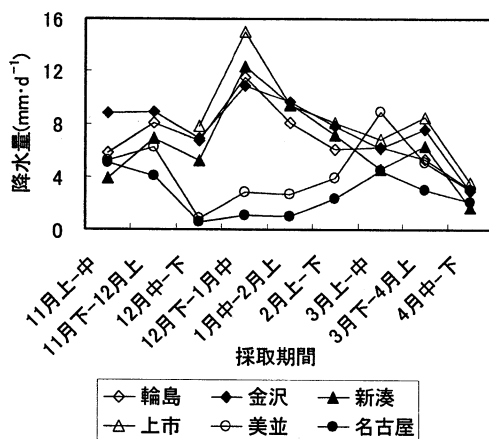


図-6 2年目の調査(2004-5)における1日あたり降水量。

のは採取期間によって採取日数が異なるためであり、これにより経月変化が検討可能である。

まず、北陸地方の6地点について比較してみると、化石燃料消費量が増加し降水量が増大する12月上旬から2月中旬までを含めて、都市・都市近郊部も農村部も同程度の降下量であった。しかし、富来では上述したように降水量が少なかったため、降水量1mmあたりの降下量で見ると、都市・都市近郊部以上に高くなった。

次に、北陸地方と美並とを比較してみると、12月上旬から2月中旬まで美並における1日あたり降下量は増加せず、極めて小さいことが認められた(図-4参照)。これは図-3で見たように美並の降水量が少なかったのが原因の一つである。さらに、濃度に相当する降水量1mmあたりの降下量で見てもこの期間、とくに12月下旬～1月中旬は美並の値が低いままであり(図-5参照)、このことも原因である。しかし、冬型の気圧配置が崩れる2月中旬以降は美並における降下量が北陸地方と同程度となった。

以上のように、12月から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかし、都市部の影響が少ないと考えられる富来でも降下量は北陸の他地点と同程度であり、また東海地方の美並では冬期の増加が認められず、北陸の諸地点よりかなり低かった。

b) 2年目(2004/11～2005/4)の調査結果

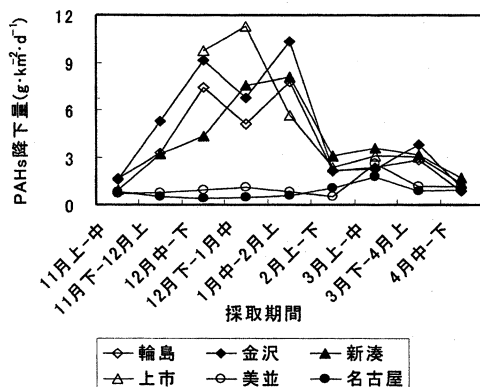


図-7 2年目の調査(2004-5)における
1日あたりのPAHs降下量.

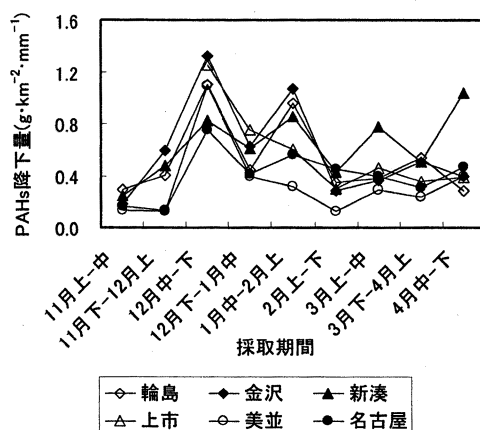


図-8 2年目の調査(2004-5)における
降水量1mmあたりのPAHs降下量.

表-2に各採取期間の採取日数を示す。最短15日, 最長27日であり, 4月中旬～下旬の採取期間を除き, 平均20日程度であり, 1年目の調査よりバラツキを小さくした。また, 図-6は1日あたりの降水量を示している。12月から2月までは冬型の気圧配置の影響で, 東海地方(とくに名古屋)の降水量が北陸に比べ非常に少なかった。北陸地方で1日あたりの降水量が多かったのは, 12月下旬～1月中旬のみであり, 他の期間は, 4月中旬～下旬で少なかったのを除き, ほとんど同程度であった。北陸地方の中では上市の降水量が多い傾向にあった。これは上市が立山連峰の山麓にあるためである。

図-7は各調査地点における単位面積および1日あたりの降下量を示したものである。図から明らかなように, 東海地方では11月下旬から2月下旬まで北陸地方に比べ, 降下量が顕著に少なかった。また, 冬型の気圧配置が優勢ではない11月と3月, 4月では東海地方における降下量が北陸地方と同程度となった。冬期に東海地方の降

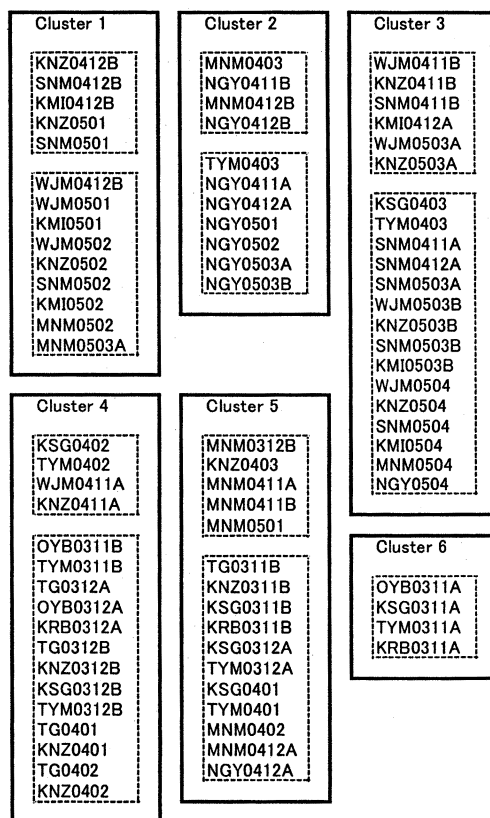


図-9 クラスタ分析結果
(ユークリッド距離, ウォード法)。

下量が少なかったのは, 図-6で見たように降水量が少なかったことが第一の原因である。しかし, 濃度に相当する降水量1mmあたりの降下量(図-8参照)で見ても, 美並ではその値が小さいことがわかり, それも原因の一つである。名古屋では降水量1mmあたりの降下量は北陸の最低レベル程度であり, 明らかに美並より多く, 名古屋の大都市圏における発生源の寄与が考えられる。

一方, 北陸地方では11月下旬から2月下旬まで1日あたり降下量が増大したが, これは降水量と降水量1mmあたりの降下量の増大が原因である。後者は化石燃料消費量の増加に由来すると考えられる。北陸地方の都市・都市近郊部(金沢, 新湊)と農村部・山間部(輪島, 上市)とを比較すると, 降水量1mmあたりの降下量では都市・都市近郊部がやや高い傾向にあった(図-8参照)が, 農村部・山間部においても都市部と同程度の降下量が認められたことは注目される。

以上のように, 11月下旬から2月下旬にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかも, 農村部・山間部においても降水量1mmあたりの降下量は都市・都市近郊部とさほど差がなかった。しかし, 東海地方の農村部・山

間部にある美並では冬期の増加があまり認められず、北陸の諸地点より低かった。また、名古屋では降水量1mmあたりの降下量が美並よりも大きかった。名古屋については1年目に調査を実施しなかったため比較できないが、以上の結果は1年目の調査結果と基本的に一致しており、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達していないが、都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる。

(2) クラスタ分析によるPAHs組成の季節および地域変動特性の解析

本節では、PAHs14成分の組成(百分率)を変数、各地点における各回のデータをケースとして、クラスタ分析を適用し、ケースのグループ分けを試み、地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した。調査地点は4～6地点、調査回数は16回であるが、欠測があるので、全部で87ケースである。使用した統計ソフトはSTATISTICAであり、距離測定法はユークリッド距離、結合法はワード法を用いた。解析の結果、結合距離25により6つのクラスタに分類された(図-9参照)。さらに、各クラスタはいくつかのサブクラスタ(図中の破線で囲んだクラスタ)に分類された。図中のケース名はTG0401のように地点名の略号+年月という形式で表示した。末尾にAかBが付いているのはそれぞれ月の前半、後半を示す。地点名の略号は輪島、富来、金沢、小矢部、新湊、小杉、富山、上市、黒部、美並および名古屋を、それぞれWJM, TG, KNZ, OYB, SNM, KSG, TYM, KMI, KRB, MNMおよびNGYとした。おもに時間を追って特徴を列挙する。

①クラスタ6(図-10(f)参照)は北陸の1年目の11月前半のケースであった。BaAが21%(全ケースの平均値であり、以下同様)と特異的に高かった。PNT, PRNおよびFLRTが10%以上であった。

②クラスタ5(図-10(e)参照)は北陸の1年目の初冬期と美並のケースが多く含まれ、低分子量のPAHsが多かった。PNT(17%)に次いでPRN(12%)が多く、FLRTおよびBeAPが10%以上であった。

③クラスタ4(図-10(d)参照)は北陸の1年目の厳冬期(12月から2月まで)のケースであり、一部初冬期のケースも含まれた。BeAPが平均15%で最も多く、PNT, FLRT, PRN, BePおよびI123cdPが10～11%となっており、3環のPAHsが低くなり、5環のPAHsが高くなったのが特徴である。

④クラスタ3(図-10(c)参照)は北陸の2年目の初冬期(11～12月前半)と春期(3～4月)のケースであり、1年目の春期のケースも若干含まれた。FLRT(18%), PNT(14%)および

PRN(12%)が多く、次いでBeAP(10%), BeP(9%)など5環のPAHsも多かった。

⑤クラスタ1(図-10(a)参照)は北陸の2年目の厳冬期(12月後半から2月まで)のケースであり、美並の2月、3月前半も含まれた。FLRTとPNTが平均21～22%と多く、次いでPRNが12%であった。

⑥クラスタ2(図-10(b)参照)は名古屋の1、2年目のケースが中心であり、美並も含まれた。PNT(20%), FLRT(19%), 次いでPRN(15%)が多かった。自動車の排気ガスで高くなるBgHiPRLとCRN²⁾がやや多く、大都市の特徴が出ていると考えられる。

⑦美並は以上のようにクラスタ5に最も多く分類されたが、クラスタ1～3にも分類された。北陸の1年目の初冬期に類似するケースが多かったが、名古屋に類似するケースや北陸から東海まで同じクラスタの場合もあり、これは気流に関係していると考えられる。

以上のように北陸と東海で相違があり、さらに東海の中では美並と名古屋に相違があった。また北陸では地点間の相違よりも時期による相違の方が大きく、発生源が類似している、または汚染が広域に及んでいる可能性が示された。これは1、2年目とも共通するが、季節変化の様子は1、2年目で違う傾向となった。すなわち、北陸では1年目の厳冬期には5環のPAHsの組成が高くなったが、2年目の厳冬期には3、4環のPAHsの組成が高くなった。この違いには気流や気象条件が関係していると考えられる。そこで次節では重回帰分析を用いて気象条件の影響を解析する。

(3) 重回帰分析による気象条件の影響の解析

高分子量のPAHsが全PAHsに占める割合(百分率、以下HMPAHとする)および低分子量のPAHsが全PAHsに占める割合(百分率、以下LMPAHとする)を目的変数(y_1 , y_2)とする重回帰分析を実施し、PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析した。説明変数には下記の6種類の気象条件を使用した。すなわち、各サンプル採取時における1日あたりの降水量(x_1)、1日あたりの降雪の深さ(x_2)、日平均気温の平均値(x_3)、全天日射量の平均値(x_4)、南ないし西の風の頻度(南西風頻度, x_5)、西ないし北の風の頻度(北西風頻度, x_6)を説明変数とした。なお、南ないし西の風とは、真北を0°とし、時計回りに角度を表示した場合の風向が180°から270°までの風であり、西ないし北の風とは270°から360°までの風である。以下に目的変数および説明変数の詳細を示す。

①HMPAH(図-11参照): 分子量252から300までのPAHs、すなわちBeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahAおよびCRNの合計量が全PAHsに占める割合とする。図に示すように、1年目における北陸の平均値は厳冬期に50～60%まで上昇した。美並においても厳

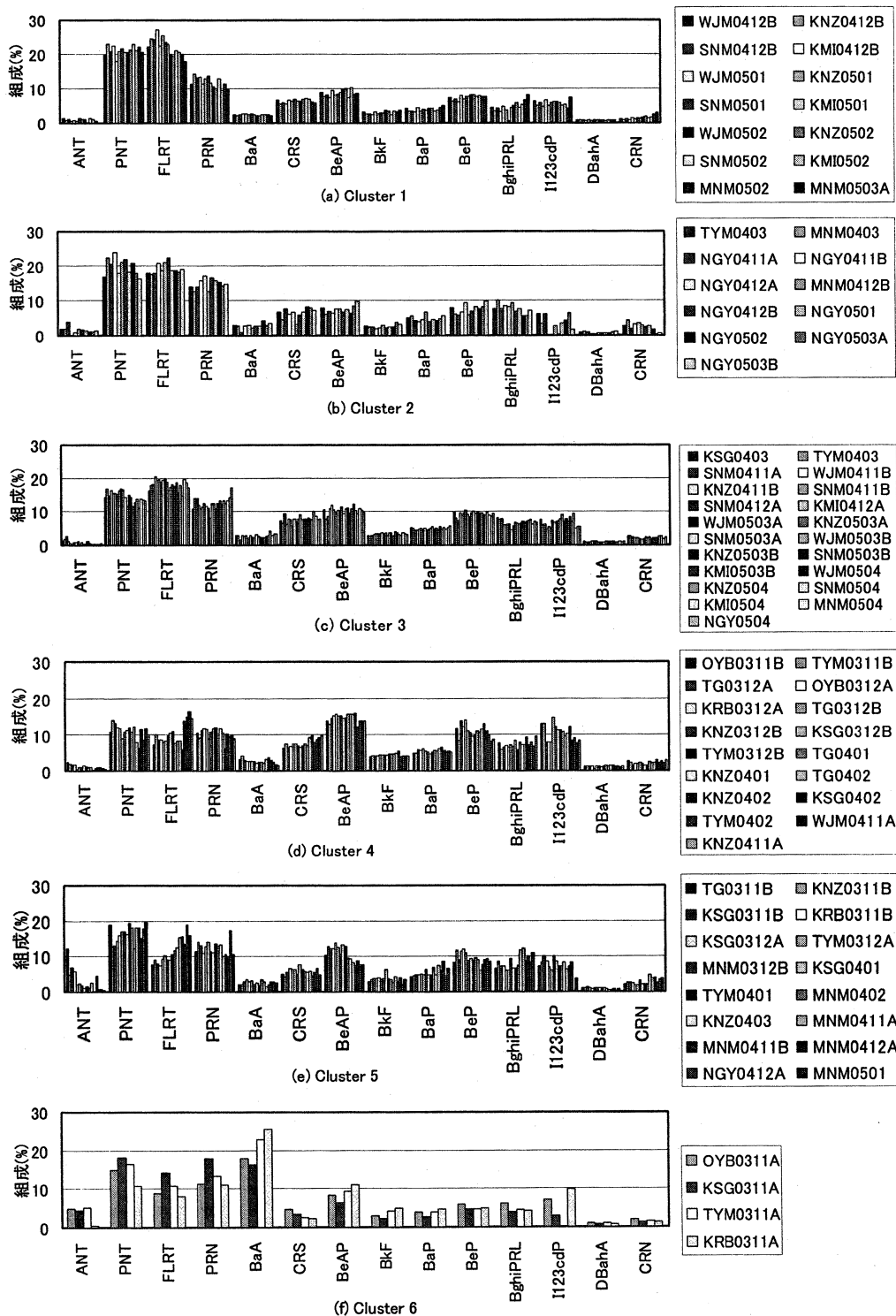


図-10 クラスターごとのPAHs組成。

冬期に増加したが、北陸より5～10%低かった。2年目では逆に北陸の平均値は厳冬期に30～40%まで減少した。美並は北陸より5～10%高く、名古屋は常時30～40%

と最も低かった。

②LMPAH: 分子量178または202, すなわちANT, PNT, FLRTおよびPRNの合計量が全PAHsに占める割

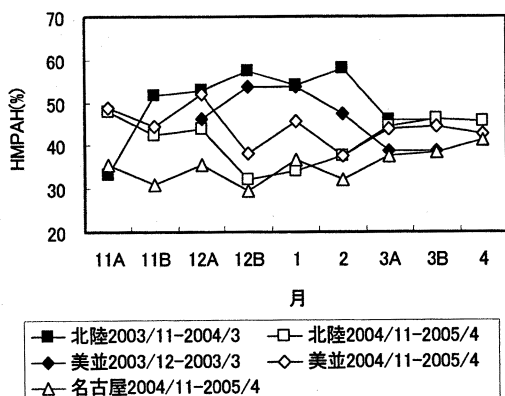


図-11 HMPAHの経月変化。月のA, Bは前半, 後半を示す。

合とする。HMPAHと逆の傾向があり、1年目における北陸の平均値は厳冬期に30～40%まで低下した。美並においても厳冬期に低下したが、北陸より5～10%高かった。2年目では逆に北陸の平均値は厳冬期に50～60%まで増加した。美並は厳冬期に北陸より5～10%低かったが、変化は小さかった。名古屋は常時50～60%で変化は小さかった。

③1日あたりの降水量(単位: $\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$):各サンプルの採取期間における総降水量を採取日数で除した値とする。降水量が多いとガス状のPAHsが取り込まれやすく、したがって蒸発しやすい低分子量のPAHsの割合が多くなると考えられる。しかし、降雨強度が大きくなると、大気が洗浄され、その後の取込量は一時減少する。冬型の気圧配置が発達する厳冬期において、例年は北陸で降水量が多くなり、東海で少なくなる。本調査の2年間も基本的にはその傾向が認められたが、12月における北陸の降水量が1年目と2年目とでは大きく異なった。また、美並と名古屋の降水量は $2\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度美並の方が多かった。

④1日あたりの降雪の深さ(単位: $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$):各サンプルの採取期間における降雪の深さの合計値を採取日数で除した値とする。雪の粒子は雨滴に比べ断面積が大きいので、降雪が多いとPAHsの取込量が多くなると考えられる。とくに、低分子量のPAHsの取込量が多くなると言われている。降雪の深さのデータとしては気象庁ホームページの気象観測(電子閲覧室)のデータを使用した(以下、電子閲覧室とする)。使用したデータの観測地点とそれに対応する本研究の調査地点(()内に示す)は以下のとおりである; 輪島(輪島, 富来), 金沢(金沢), 伏木(小矢部, 新湊, 小杉), 富山(富山, 上市, 黒部), 岐阜(美並), 名古屋(名古屋)。北陸の2年目の降雪の深さは1年目と比較して長期間(12月後半から2月まで)高い値を維持した。

⑤日平均気温の平均値(単位: $^{\circ}\text{C}$, 図-12参照):各サ

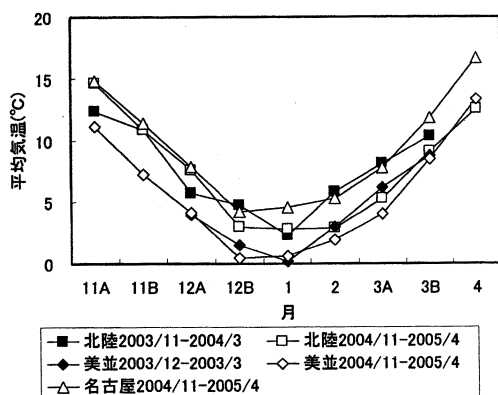


図-12 平均気温の経月変化。月のA, Bは前半, 後半を示す。

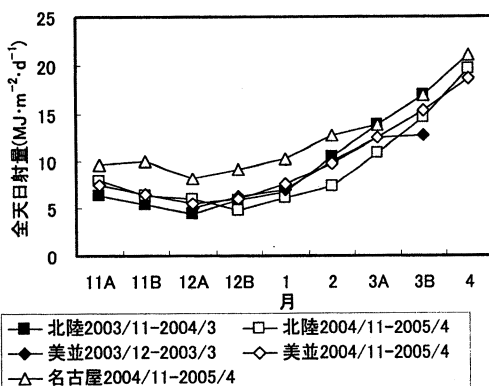


図-13 全日射量の経月変化。月のA, Bは前半, 後半を示す。

ンプルの採取期間における日平均気温の平均値とする。気温が高くなると、とくに低分子量PAHsの蒸発量が多くなり、大気中の濃度も高くなる。それに伴い、降水中に取り込まれる量も多くなると考えられる。使用したデータは電子閲覧室のデータであり、観測地点とそれに対応する調査地点(()内に示す)は以下のとおりである; 輪島(輪島), 富来(富来), 金沢(金沢), 砺波(小矢部), 伏木(新湊, 小杉), 富山(富山, 上市), 魚津(黒部), 八幡(美並), 名古屋(名古屋)。名古屋, 北陸, 美並の順に平均気温は低くなった。また、北陸では12月前半までは1年目の方が、12月後半からは2年目の方が平均気温が低かった。

⑥1日あたり全日射量(単位: $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 図-13参照):各サンプルの採取期間における全日射量の合計値を採取日数で除した値とする。日射量が大きくなるとPAHsは光分解を受けやすくなると考えられる。使用したデータは電子閲覧室のデータであり、近傍の観測地点は輪島, 富山, 名古屋の3箇所のみなので、他の地点は月ごとの日照時間と全日射量との回帰式から求めた。

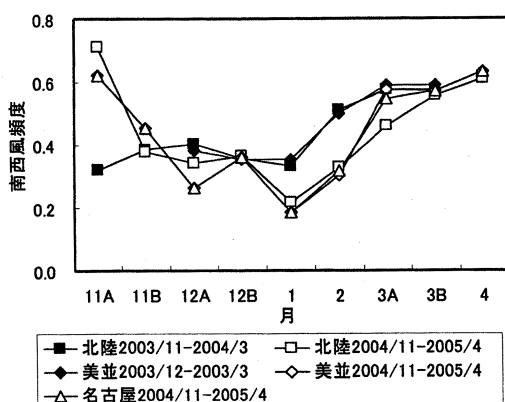


図-14 南西風頻度の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

日照時間の観測地点は上記3地点のほか、砺波、伏木、魚津および八幡にもある。使用した全天日射量または日照時間の観測地点とそれに対応する調査地点(()内に示す)は以下のとおりである: 輪島(輪島, 富来), 金沢(金沢), 砺波(小矢部), 伏木(新湊, 小杉), 富山(富山, 上市), 魚津(黒部), 八幡(美並), 名古屋(名古屋). 北陸と美並は同程度で、名古屋の11月から2月の値はそれより $3\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 高かった。

⑦南西風頻度(図-14参照)および北西風頻度(図-15参照): CD-ROM版気象月報(気象庁編)に収録されている900hPa(およそ地上1000m)における風向データ(1日2回の観測値)から、各サンプルの採取期間における南西風頻度および北西風頻度を算出した。北陸東海の気流データの代表地点として輪島のデータを、すべての調査地点に対して使用した。900hPaにおける風向は地上風の風向よりも安定しており、かつ偏西風の影響を受けて西よりの風が多かったが、冬期(12月~2月)は冬型の気圧配置のため北西の風が多くなった。また、1年目より2年目の方が北西風頻度が10%程度以上高かった。

表-3(a)(b)に目的変数がHMPAHの場合の重回帰分析の結果を示す。解析に使用したデータは北陸東海全地点の全データ、北陸全地点の全データならびに北陸全地点の厳冬期データ(12月から2月のデータの3とおり、さらに変数選択法は全変数を用いる方法、変数増加法、変数減少法ならびに変数増減法の4とおりとした。したがって、12とおりの組合せがあるが、解析結果が同一となるケースがあったので、8ケースに整理した。表-3(a)は得られた重回帰式の標準偏回帰係数の値と偏回帰係数の有意性の検定結果をまとめたものであり、表-3(b)はF値とそれに対応する有意水準、重回帰式の検定結果および自由度調整済み重相関係数を示したものである。

解析結果を見ると、南西風頻度の説明能力が大きいことがわかった。すなわち、変数を選択する解析において

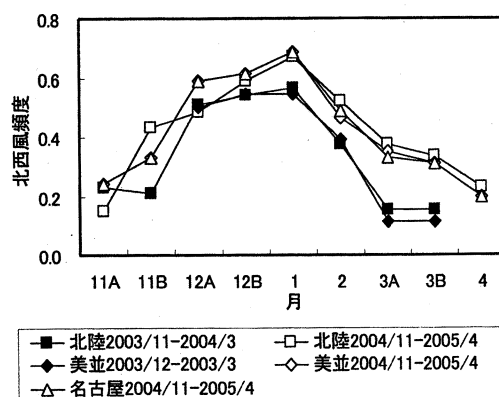


図-15 北西風頻度の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

南西風頻度はどのケースでも選択されており、しかもCase 1~8のどのケースでもその偏回帰係数が有意水準1%または5%で有意となった。南西風頻度の偏回帰係数は正の値であり、南西風頻度が大きくなるとHMPAHが多くなることがわかった。南西風は南風から西風の間であり、北陸東海地方からすると西日本あるいは中国華南を通過する風向である。よって、南西風頻度が大きいと国内起源、あるいは大陸起源であれば中国の華南起源の影響がより大きいものと考えられ、その場合にHMPAHが多くなることを示している。次に、説明能力の大きいのは降水量であり、Case 5~8で偏回帰係数が有意水準5%で有意となった。偏回帰係数の符号は負であり、とくに、北陸の厳冬期にデータを限定した場合、降水量が大きくなるとHMPAHは小さくなることがわかった。先に述べたように降水量が大きいと低分子量のPAHsが取り込まれやすいと考えられ、その結果HMPAHが小さくなるものと考えられる。また、全天日射量も説明能力があると考えられる。偏回帰係数の符号は負であり、全天日射量が大きいとHMPAHが小さくなることがわかった。これは全天日射量が多い場合、光分解により高分子量のPAHsが分解されることを示している。

一方、表には示さなかったが、LMPAHを目的変数とした解析の結果は、基本的にHMPAHの結果の裏返しとなった。風向についてのみ言うと、南西風頻度が小さいとき、あるいは北西風頻度が大きいときLMPAHは大きくなる傾向が認められた。北西風は西風から北風の間であり、北陸東海地方からすると、中国華北、朝鮮半島、日本海を通過する風向である。よって、北西風頻度が大きい場合は大陸のこれらの地域起源の影響がより大きいときと考えられる。

以上のようにPAHsの組成の変化に対して最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった。次いで降水量や全天日射量も説

表-3(a) 重回帰分析の結果(1).

ケースNo.	使用データ	変数選択法	目的変数	標準偏回帰係数					
				x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Case 1	北陸東海全データ	A	HMPAH	0.028	-0.173	-0.372	-0.346*	0.498**	-0.140
Case 2	北陸東海全データ	B, C, D	HMPAH	-0.200	-	-	-0.363**	0.566**	-
Case 3	北陸全データ	A	HMPAH	-0.115	-0.329	-0.567*	-0.387	0.552**	-0.188
Case 4	北陸全データ	B, C	HMPAH	-	-	-	-0.306	0.497**	-
Case 5	北陸全データ	D	HMPAH	-0.449*	-0.363*	-	-0.297	0.596**	-
Case 6	北陸厳冬期データ	A	HMPAH	-0.508*	0.146	0.339	-0.267	1.324*	1.187
Case 7	北陸厳冬期データ	B, C	HMPAH	-0.380*	-	-	-0.607*	0.683**	-
Case 8	北陸厳冬期データ	D	HMPAH	-0.479*	-	-	-	1.333**	1.215*

(注) 変数選択法のA,B,C,Dはそれぞれ全変数, 変数増減法, 変数増加法, 変数減少法である.

説明変数は x_1 :1日あたり降水量, x_2 :1日あたり降雪の深さ, x_3 :日平均気温の平均値,

x_4 :1日あたり全天日射量, x_5 :南西風頻度, x_6 :北西風頻度である.

標準偏回帰係数の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で偏回帰係数が有意であったことを示す.

表-3(b) 重回帰分析の結果(2).

ケースNo.	F値	有意水準	検定	R^2
Case 1	2.618	0.023	*	0.319
Case 2	4.534	0.005	**	0.331
Case 3	2.906	0.015	*	0.389
Case 4	4.602	0.014	*	0.318
Case 5	4.158	0.005	**	0.406
Case 6	2.757	0.030	*	0.476
Case 7	4.976	0.006	**	0.499
Case 8	4.966	0.006	**	0.498

(注) 検定の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で重回帰式が有意であったことを示す.

R^2 : 自由度調整済み重相関係数.

明能力があった. 奥川^{(14),(15)}による降水中のPAHs濃度に対する気象条件の影響の解析でも, 低気圧の通過など気圧配置パターン, 次いで平均降水強度や平均気温の説明能力が大きかった. このように, とくに風向や低気圧の通過という大気塊の移動の状況によりPAHsの降水中濃度, 降水量や組成が規定されていると考えられる. ただ, 大気由来PAHsの国内起源の寄与率, あるいは東アジア諸国など国外起源の寄与率がそれぞれの程度なのか解明するためには, さらなる調査研究が必要である. また, 降水量や降水強度の説明能力が大きいはPAHsの降水による洗浄過程の重要性を示している. さらに, 気温, 日射量の説明能力が大きいは化石燃料消費量の季節変化特性との関連を示しているという面もあるが, PAHsの揮発性, 光変換性といった物理化学的特性の重要性も示しているものと考えられる.

4. 結 言

北陸の冬期におけるPAHs大気降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として, 北陸地方から東海地方に至る調査地点で, PAHs降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した. 2003年から2005年までの2回の冬期に実施した調査研究から得られた結論は以下のとおりである.

①11月下旬から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下

量が増大した. しかも, 農山村部・山間部においてもPAHs降下量は都市・都市近郊部と大きな差はなかった. しかし, 東海地方では1日あたりのPAHs降下量の冬期における増加が認められず, 北陸の諸地点よりかなり低かった. 降水量1mmあたりのPAHs降下量でも農山村部・山間部の美並では北陸よりかなり低かった. 名古屋では北陸の最低レベル程度であった. これらのことは, 東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し, 東海地方へはあまり到達していないが, 都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる.

②PAHs14成分の組成を変数としてクラスター分析を適用したところ, 各地点, 各回のデータは6つのクラスターに分類された. その結果から, 地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した. PAHsの組成は北陸と東海で相違があり, さらに東海の中では美並と名古屋に相違があった. また北陸では地点間の相違よりも時期による相違の方が大きく, 発生源が類似している, または汚染が広域に及んでいる可能性が示された. これは1, 2年目とも共通するが, 季節変化の様子は1, 2年目で違う傾向となった. すなわち, 北陸では1年目の厳冬期には5環のPAHsの組成が高くなったが, 2年目の厳冬期には3, 4環のPAHsの組成が高くなった.

③PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析するため, 重回帰分析を実施したところ, 最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった. 次いで降水量や全天日射量も説明能力があった.

謝辞: サンプルングに便宜を図っていただいた金沢大学 早川和一氏・唐寧氏, 石川県庁 横江斉氏, 富来町役場 安田氏, (株)中央設計技術研究所 中辻英二氏・仁和信一氏, (株)曾根商事 曾根徹氏, 富山市科学文化センター 朴木英治氏, 上市町役場 放出祐弘氏, 美並村役場・日本まん真ん中センター 古田秋彦氏・古川義幸氏・藤田重信氏, 名古屋大学 川口潤氏および本学卒業生の

柴垣達郎氏・中島慧志氏・平田恭子氏に、また、調査・分析を共同して実施してくれたゼミ生の明野真希子氏・伊藤隆広氏・丹羽和也氏・平林純一氏に、深甚なる謝意を表したい。

参考文献

- 1) 常盤寛: 大気中のがん原物質, 大気汚染学会誌, 27(1), pp.A8-A15, 1992.
- 2) Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. and Perry R.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour, *Water, Air, and Soil Pollution*, 60, pp.279-300, 1991.
- 3) 世界保健機関, 国連環境計画, 国際労働機関: 多環式芳香族炭化水素(PAH), 環境保健クライテリアNo.202, pp.1-18, 2002.
- 4) Quaghebeur D., De Wulf E., Ravelingien C. and Janssens G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater, *The Science of the Total Environment*, 32, pp.35-54, 1983.
- 5) Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W.: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog, *Atmospheric Environment*, 22(4), pp.695-705, 1988.
- 6) Levsen K., Behnert S., Prieß B. and Winkeler H.-D.: The contamination of precipitation in Hannover by hydrocarbons, *Vom Wasser*, 76, pp.109-126, 1991.
- 7) Brun G.L., Howell G.D. and O'Neill: Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 25(7), pp.1249-1261, 1991.
- 8) Leister D.L. and Baker J.E.: Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmospheric Environment*, 28(8), pp.1499-1520, 1994.
- 9) Kiss G., Varga-Puchony Z., Tolnai B., Varga B., Gelencsér A., Krivácsy Z. and Hlavay J.: The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary, *Environmental Pollution*, 114, pp.55-61, 2001.
- 10) 嵐谷奎一, 吉川正博, 李忠民, 児玉泰: 北九州地区の多環芳香族炭化水素濃度推移, 大気汚染学会誌, 26(1), pp.23-28, 1991.
- 11) 房家正博, 雨谷敬史, 大浦健, 杉山智彦, 杉崎充, 松下秀鶴: 富士市における有害大気汚染物質濃度の調査結果について(1), 環境化学, 11(3), pp.525-537, 2001.
- 12) 久保隆, 小野敏路, 浦野紘平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, 37(2), pp.131-140, 2002.
- 13) 尾崎則篤, 竹内真也, 福島武彦, 小松登志子: 浮遊粉塵および降下粉塵中の多環芳香族炭化水素類の含有量の減少特性, 大気環境学会誌, 40(6), pp.238-249, 2005.
- 14) 奥川光治: 降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響, 富山県立大学紀要, 14, pp.123-128, 2004.
- 15) 奥川光治: 大気降下物中の多環芳香族炭化水素の含有特性と降下量, 環境工学研究論文集, 43, pp.645-652, 2006.
- 16) 奥川光治, 丹羽和也: 北陸・東海地域における多環芳香族炭化水素大気降下量の時空間変動特性, 第4回環境技術学会年次大会予稿集, pp.93-96, 2004.
- 17) 奥川光治, 丹羽和也, 平林純一: 多環芳香族炭化水素の大気降下量に関する調査研究—北陸から東海に至る列島横断方向における時空間変動特性—, 第5回環境技術学会研究発表会予稿集, pp.139-142, 2005.

(2007.5.25受付)

Seasonal and Regional Changes in Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hokuriku and Tokai Districts, Japan

Koji OKUGAWA

Dept. of Environmental Systems Engineering, Toyama Prefectural University

Seasonal and regional changes in atmospheric deposition and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were elucidated based on the investigation which was performed at several stations in Hokuriku and Tokai districts, Japan, during two winter seasons from 2003 to 2005. The following conclusions are obtained: (1) In Hokuriku district, atmospheric deposition of PAHs during winter increased

at the rural/mountainous stations as well as at the urban/suburban stations. However, the increase was not observed during winter in Tokai district. (2) Cluster analysis was applied to the composition of PAHs. The PAHs composition in Hokuriku district differed from that in Tokai district. Furthermore, there were differences between Minami and Nagoya in Tokai district. In Hokuriku district, the seasonal difference was larger than regional difference. (3) Multi-regression analysis was performed for the effect of meteorological conditions on the change in PAHs composition. Wind direction was the most important factor. Subsequently precipitation and amount of solar radiation were also important.