

NPAHsの自動車交通起源からの発生と湾域底質への堆積の物質収支

広島大学大学院工学研究科 ○ 竹本宣也

尾崎則篤

金田一智規

1. はじめに

現在、湖沼や湾などの水環境ではノンポイントソースからの様々な有害化学物質による水質汚濁が深刻化している。それらのうち、多環芳香族炭化水素類(PAHs)とニトロ化PAHs(NPAHs)は発がん性、変異原性を有するものも多くその環境影響が懸念されている。PAHsの環境動態に関しては多くの測定・解析事例があるがNPAHsに関しては、特に水環境に関しては必ずしも測定は多くない。本研究は広島湾・湾域をフィールドとし大気中のPM(粒子状物質)態のNPAHs濃度、広島湾底質中NPAHs含有量を測定し、その移行機序を検討した。その際併せて、想定される主要な発生源(ディーゼル、ガソリン、アスファルト、タイヤ)中の含有量の測定と、大気中PMのNPAHsの光変換の測定を行い「発生源→大気中PM→[光変換]→底質」というパスを想定し動態を検討した。検討に際しては併せていくつかの代表的なPAHs濃度を測定し比較検討した。

2. 調査・分析方法

NPAHsについて想定される主要な発生源、大気、底質(広島湾)についてサンプリングを行った。また大気中での光変換実験を行った。大気のサンプリングおよび光変換実験は広島大学工学部 A-2 棟(8 階建)屋上にて行った。

発生源：ディーゼル排気粒子(HIACE, 1991 年式)、ガソリン排気粒子(FTO, 1994 年式)はテールパイプから 30cm 離れたところにハイボリュームエアサンプラー(柴田科学社製 HVS-500-5)を設置して、アイドリング状態でエンジンを回転させ(2000rpm)小径粉塵と大径粉塵に分けて捕集した。吸引量は大気浮遊粉塵の捕集と同様に 500L min^{-1} とした。アスファルト磨耗粉塵はアスファルトを砕いて 2mm のふるいを通したものを測定した。タイヤ磨耗粉塵はタイヤを削り取り細かく刻んだものを測定した。

大気粉塵：大気浮遊粉塵はハイボリュームエアサンプラーを用いて小径粉塵(粒径 $0.6\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$)と大径粉塵(粒径 $7\mu\text{m}\sim$)に分けて、吸引量は 500L min^{-1} で 24 時間捕集した。大径粉塵のNPAHsはすべて検出下限以下であったため、以降の結果に示している値は小径粉塵のものである。サンプルの捕集は夏期(7/1-8/30; n=12)と冬期(11/20-12/20; n=26)に分けて捕集した。湾域の底質：底質はコアサンプラー($\phi 11\text{cm}\times 50\text{cm}$)を用いて採取した。2004 年に広島湾の 3 地点(図 1 参照)で採取したものを分析に用いた。

光変換実験：光変換実験は粉塵が混入しない程度に大気の循環が行われるような隙間をあけたアクリル製の光変換容器を用いて、晴天時に光変換期間を 3 日間として行った。エタノールに溶解させた標準物質を 1 物質につき 1 枚のろ紙に付着

させたものと、大気浮遊粉塵を捕集したものの 2 系列を夏期(8/24-9/13)と冬期(11/21-12/6)にそれぞれ 4 回ずつ行った。

分析方法：PAHs、NPAHs の分析は HPLC/蛍光検出器(島津社製)を用いて行った。ベンゼンとエタノールの混合液(3:1)で抽出を行い窒素ガスを吹き付けて乾固させた後、エタノールに溶解させる。この溶液に水流化ナトリウム水溶液を加えて加熱することにより NPAHs を蛍光特性を持ったアミノ化 PAHs に還元する。これを検液として HPLC で分析を行った。分析対象とした物質とその略称、分子量を表 1 に示す。

表 1 分析対象とした物質

	名称	略称	分子量
NPAHs	9-Nitroanthracene	9-NAnt	223
	1-Nitropyrene	1-NP	247
	1,3-Dinitropyrene	1,3-DNP	292
	1,6-Dinitropyrene	1,6-DNP	292
	1,8-Dinitropyrene	1,8-DNP	292
	2-Nitrofluoranthene	2-NFlt	247
	3-Nitrofluoranthene	3-NFlt	247
	6-Nitrochrysene	6-NChr	273
	Phenanthrene	Phe	178
PAHs	Pyrene	Pyr	202
	Fluoranthene	Flt	202

3. 調査結果

3.1 発生源、大気浮遊粉塵、広島湾底質の含有量

発生源の含有量を表 2 に示す。発生源としてディーゼル排気粒子、ガソリン排気粒子、アスファルト磨耗粉塵、タイヤ磨耗粉塵の 4 つを分析した。PAHs については尾崎ら¹⁾のまとめた含有量と 1 オーダー程度の範囲で一致していた。

夏期(7/1-8/30; n=12)と冬期(11/20-12/20; n=26)の大気浮遊粉塵の含有量を表 3 に示す。捕集期間中の粉塵の大気中濃度は夏期が $14\text{-}58\mu\text{g m}^{-3}$ で冬期が $16\text{-}69\mu\text{g m}^{-3}$ であった。

図 1 に広島湾底質の表層(0-2cm)のNPAHsとPAHsの含有量を示す。NPAHsは1-NP、2-NFlt、3-NFltのみ検出された。

表 2 発生源の含有量

相対含有量 (Pyr=10000)	Diesel	Gasoline	Asphalt	Tyre
NPAHs				
9-NAnt	514	<49	9392	496
1-NP	5761	218	<33	1488
1,3-DNP	30	<14	<766	<0.3
1,6-DNP	32	<14	<766	<0.4
1,8-DNP	27	<17	<1094	<0.4
2-NFlt	41	<36	<2189	<0.7
3-NFlt	657	<39	<2298	<0.8
6-NChr	<2	<29	<1751	<0.6
PAHs				
Phe	3578	1818	10027	16920
Pyr	10000	10000	10000	10000
Flt	5558	1876	6026	4910
Pyr含有量 (ng g^{-1})	48016	5905	9.1	34379

表3 大気浮遊粉塵中(小径)と広島湾底質の含有量

相対含有量 (Pyr=10000)	夏期(n=12) mean	冬期(n=26) mean	St.A (n=1)	St.B (n=1)	St.C (n=1)
NPAHs					
9-NAnt	1443	1021	<223	<28	<45
1-NP	159	111	<50	232	158
1,3-DNP	<14	<6	<45	<6	<9
1,6-DNP	<14	<6	<45	<6	<9
1,8-DNP	<17	<8	<57	<8	<12
2-NFlt	2059	891	<6	2269	2923
3-NFlt	264	70	<76	112	75
6-NChr	<30	<12	<83	<11	<17
PAHs					
Phe	1204	8780	12230	4068	7890
Pyr	10000	10000	10000	10000	10000
Flt	2238	13145	9564	9982	9127
Pyr含有量 (ng g ⁻¹)	2680	12272	15.7	112.5	76.1

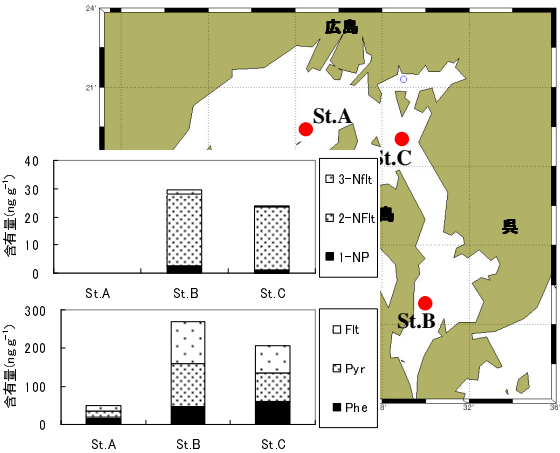


図1 広島湾底質中(0-2cm)の含有量

3.2 光変換による含有量の変化

PAHs、NPAHsの光変換性の比較・検討の指標として含有量について一次反応的に減少すると仮定し、その反応速度係数を用いた。この実験で得られた光変換係数を図3に示す。

大気粉塵を用いた実験ではほとんどの物質で反応速度係数が小さくなっている。これは粉塵に付着した状態では光が当たる面積が小さくなるためであると考えられる。反応速度係数を物質ごとのパターンで見ると、他の物質に比べて2-NFltの反応速度係数は標準物質で行った実験と比較して低くなっている。これは2-NFltは他の物質から生成されているため見かけ上、反応速度係数が小さくなったことが考えられる。

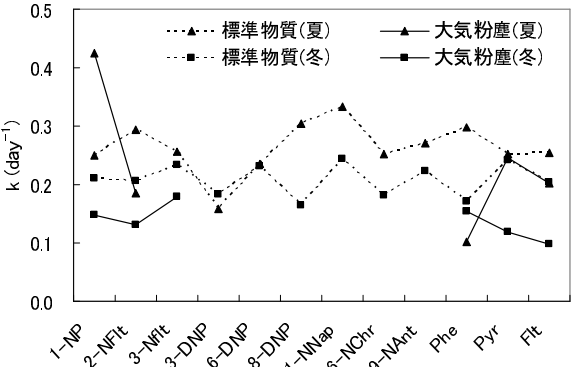


図2 光変換速度係数

3.3 発生と堆積の物質収支

NPAHsとPAHsの発生量、堆積量をそれぞれ推算して負荷量を比較した。広島湾流域におけるPAHsの自動車交通起源の発生量については尾崎ら¹⁾によって大気拡散シミュレーションソフトのADMERを用いた推計が行われている。この推計をもとにNPAHsの自動車交通起源の発生量を推計した。PAHsもNPAHsも同様に粉塵に付着しているため、尾崎らの用いたPAHsの含有量をNPAHsの含有量に置き換えてNPAHsの発生量を得た。堆積量は広島湾底質の年間堆積深さ²⁾に各代表地点の含有量とエリア面積を掛け合わせて推算した。

1-NP、2-NFlt、3-NFltとPAHsの年間の発生量、堆積量を図3に示す。広島湾域から排出されたものが大気を経由し、広島湾底質へすべて堆積すると仮定すると、図3のそれぞれの量は一致するはずである。堆積量を発生量と比較するとNPAHsは2-NFlt以外ではほぼ一致しているが、PAHsは堆積量が発生量のおよそ35倍となっていて、PAHsの発生量と堆積量に大きな差がある。尾崎ら¹⁾によるPAHsの解析結果も同様に発生量が堆積量に比べて低くなっている。

PAHsの発生量と堆積量に大きく差があるのは以下の原因が考えられる。

- ①発生源として道路交通由来以外のものがある
- ②発生源の排出係数が低く見積もられている。

1-NPの生成は主に交通由来であると考ええると、その1-NPで発生と堆積が一致したことにより、②の可能性は小さいと考えられる。①に関して交通由来以外の発生源と考えられるのは下水処理場からの流入、野焼きや山火事などの道路交通以外での燃焼によるものが考えられる。

NPAHsのうち1-NPは燃焼などによる直接排出が主な生成源、2-NFltは光変換が主な生成源とされている³⁾。1-NPは発生から堆積まで一致しているが、2-NFltは発生から堆積に進むにつれて増加している。これは2-NFltが環境中で生成していることを示している。このことからNPAHsにおいて発生量に比べて堆積量が大きくなっているのは光変換によって生成した分の増加量であると考えられる。

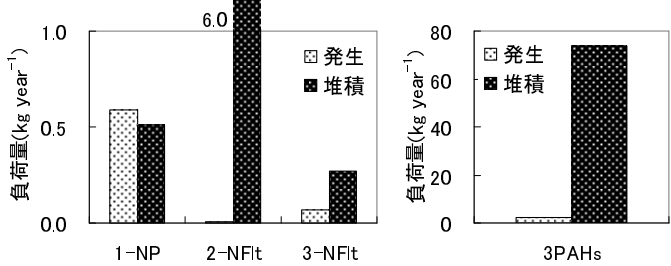


図3 広島湾流域におけるNPAHsとPAHsの年間の負荷量

参考文献

- 1) 尾崎ら：環境工学研究論文集, 42, 1-8, 2005
- 2) 星ら：水環境学会年会講演集, 584, 2007
- 3) Bamford et al. : Atmospheric Environment, 37, 2077-2091, 2003