

大気中 PAHs の存在形態に基づく湿性沈着量の推定

東京大学大学院 学生会員 小島 啓輔⁽¹⁾

広島大学大学院 正会員 金田一 智規⁽²⁾

広島大学大学院 正会員 尾崎 則篤⁽²⁾

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は、発癌性や変異原性を有しており、ノンポイントソース由来の有害化学物質として問題視されている。大気中の PAHs は粒子吸着態およびガス態で存在し、それぞれ乾性・湿性沈着により地表面へ降下する。粒子吸着態 PAHs の降下量は降雨時に増加し、その降下量は降雨前の大気中の粒子吸着態 PAHs 濃度に関係していると報告されている⁽¹⁾。しかし、PAHs の湿性沈着については未だ不明な点が多く、特にガス態 PAHs について調査が多く行われているとは言い難い。本調査では、PAHs の湿性沈着量を推定し、実測値と比較することで推定方法を評価した。

2. 調査方法

試料の採取は、広島大学工学部 A-2 棟屋上において 2004 年 10 月から 2006 年 7 月にかけて断続的に行った。粒子吸着態およびガス態 PAHs の採取は、ガラス繊維ろ紙とポリウレタンフォームを装着したハイボリュームエアサンプラーを用いて、捕集流量 500L・min⁻¹ にて行った。捕集時間を、粒子吸着態 PAHs は 24 時間、ガス態 PAHs は 72 時間として連続採取を行った。降下粉塵は捕集容器を用いて、降雨の有無に関わらず 3 日間設置し、降雨の確認されたものを湿性沈着とした。厳密な湿性沈着でなく乾性沈着を含んでいるが、降雨時の沈着は湿性沈着に起因するのが大きいことからおよその傾向がつかめると考えた。対象 PAHs を 3 環～6 環の合計 16 物質として、各試料の分析を行った。以下で示す PAHs とは 16 物質の合計値である。

3. 推定方法

【推定方法】…平衡モデルを用いた推定

平衡モデルを用いた推定では、粒子吸着態 PAHs、ガス態 PAHs および雨水中 PAHs を含む大気中の PAHs が平衡状態であると考えた。地表面 1m² 上の高さを 300m の大気柱を考え、その大気と雨水の容積を V_a および V_r 、大気中 PAHs の濃度を C_a 、ガス態存在比を f_{ag} 、ガスと浮遊粒子の捕集率をそれぞれ W_{cg} および W_{cp} とすると、PAHs のガス態での存在量 M_{ag} 、粒子吸着態での存在量 M_{ap} および雨水中の存在量 M_{ar} は式(1)~(3)で表せる。ガス態 PAHs の雨水による捕集率 W_{cg} は、無次元のヘンリー定数⁽²⁾の逆数で表される。粒子吸着態 PAHs の捕集率 W_{cp} は、PAHs が粒子に吸着し、粒子とともに浮遊、降下することを考慮して、各降雨における(降雨時の降下粉塵濃度)/(大気中浮遊粉塵濃度)を算出し、それらの中央値を用いた。

$$M_{ag} = (V_a - V_r) f_{ag} \cdot C_a \quad (1)$$

$$M_{ap} = (V_a - V_r)(1 - f_{ag}) \cdot C_a \quad (2)$$

$$M_{ar} = V_r \{W_{cg} \cdot f_{ag} + W_{cp}(1 - f_{ag})\} \cdot C_a \quad (3)$$

【推定方法】…洗浄効率を用いた推定

洗浄効率を用いた推定では、大気中では PAHs が混合高さ⁽³⁾まで拡散しており、降雨によってそれらの一部が除去されていると仮定し、大気から除去された PAHs は全て地表面に降下したと考えた。したがって、湿性沈着量は式(4)で表され、洗浄効率とは、降雨によって PAHs がどの程度取り込まれたかを示したものである。洗浄効率は、サンプリング期間中の 47 降雨について式(5)を基にそれぞれ算出し、粒子吸着態、ガス態 PAHs について中央値を用いた(表 1)。

$$\text{湿性沈着量} = \text{降雨前日の大気濃度} \times \text{降雨前日の混合高さ} \times \text{洗浄効率} \quad (4)$$

$$\text{洗浄効率} = \frac{\text{降雨によって減少した量}}{\text{降雨前に存在していた量}} = 1 - \frac{\text{降雨後に存在している量}}{\text{降雨前に存在していた量}} \quad (5)$$

表 1 各 PAHs の存在形態別洗浄効率

	粒子吸着態PAHs	ガス態PAHs
Ace	0.50	0.35
Act	0.53	0.50
Flu	0.49	0.26
Phe	0.53	0.34
Ant	0.56	0.42
Flt	0.60	0.11
Pyr	0.59	0.28
B(a)A	0.61	0.06
Chr	0.63	0.11
B(b)F	0.55	0.43
B(k)F	0.55	0.32
B(e)P	0.58	0.09
B(a)P	0.59	0.16
D(ah)A	0.62	0.00
B(ghi)P	0.61	0.00
Ind	0.61	0.00

キーワード 多環芳香族炭化水素類(PAHs), 湿性沈着, 存在形態(粒子吸着態, ガス態), 洗浄効率

連絡先 (1)〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院 工学系研究科 E-mail: kojima@env.t.u-tokyo.ac.jp

(2)〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院 工学研究科 E-mail: ojaki@hiroshima-u.ac.jp

4. 推定結果

推定方法の評価は、実際に湿性沈着を捕集できた 23 降雨について行った。図 1 に実測値と推定結果の一例を示す。ただし、実測については、溶解態 PAHs をガス態起源、懸濁態 PAHs を粒子吸着態起源と考えた。

【推定方法】…平衡モデルを用いた推定

降雨によるガス態 PAHs の湿性沈着は全湿性沈着(ガス態 + 粒子吸着態)に対してわずかであると推定された。ヘンリー則に従って算出したガス態 PAHs の湿性沈着の推定値は、実測での溶解態 PAHs に比べかなり小さい値となった。このことから、降雨に溶解して沈着する PAHs のうちガス態 PAHs の寄与は小さく、他の化学的要因が影響している

のではないかと考えられた。一方、粒子吸着態 PAHs の湿性沈着の推定値は、実測よりも大きく評価する傾向が見られた。これは、粉塵の捕集率を考える際、粒径を考慮せずに考えたためと考えられる。そのため、PAHs の含有量の高い小径粉塵も大径粉塵と同じ割合で捕集されたことになっている。その結果、粒子吸着態 PAHs の推定値は過大評価になったと考えられる。

【推定方法】…洗浄効率を用いた推定

降雨によるガス態の PAHs の湿性沈着の推定値は、全湿性沈着の約 7 割程度になり、実測値と同オーダーで一致する傾向が見られた。また、粒子吸着態 PAHs についても同オーダーで実測値と一致した。

次に、降水量別に推定値と実測値の比をとったものを図 2 に示す。平衡モデルを用いた推定では、ガス態 PAHs の湿性沈着について全体的に推定値は小さく、降水量が増加するにつれて実測値に漸近する傾向が見られた。これは、実測の溶解態 PAHs のうち、降水量が小さい時はガス態 PAHs の雨水への溶解よりも他の要因が支配的であり、降水量が大きくなるとガス態 PAHs の雨水への溶解が支配的であることを示唆している。この他の要因として、雨水内の固液分配の影響が現れている可能性がある。特に降水量が小さいときに実測が大きくなるのは、降雨初期の高濃度な粒子吸着態 PAHs が固液分配にしたがって雨水の液相に移行した可能性がある。一方、粒子吸着態 PAHs については、降水量が増加するにつれて実測値から大きく離れる傾向が見られた。一般に降雨による大気浄化は、降雨初期に大部分が除去されると考えられている。この影響を受けて、本推定に用いた W_{cp} は過大評価となっている可能性がある。したがって、降水量の大きな降雨に対しても同じ値が適用され、

推定値が大きく評価されたと考えられる。

一方洗浄効率を用いて算出したガス態 PAHs の湿性沈着の推定値は、降水量が小さいと実測に比べて大きく推定され、逆に降水量が大きくなると実測に比べて小さく推定される傾向が見られた。これは、洗浄効率が 1 降雨に対して決まった値であるのに対して、ガス態 PAHs 起源の湿性沈着が降水量と比例関係があるためである。また、この傾向は粒子吸着態 PAHs の推定値についても見られたが、ガス態 PAHs の湿性沈着ほど大きな差は見られなかった。

5. おわりに

本推定方法は、本質的には捕集率ないし洗浄効率をどう扱うかによって推定値がことなっている。そしてガス態と粒子吸着態は独立に推定している。したがって、ガス態については平衡モデルを、粒子吸着態については洗浄効率を用いて推定することも可能である。実際、ガス態のみの寄与を考える際には平衡モデルが正しいと考えられる。粒子吸着態については、平衡モデルでは、 W_{cp} を過大評価しているため、洗浄効率を用いた評価の方が適していると考えられる。また今回の調査では、季節的な影響については明確な違いが見られなかったが、検討していく必要がある。

参考文献 (1) Ozaki N. et al, *Water Sci. Tech.* Vol.53 pp.203-213 2006 (2) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, pp.209-221, 1995

(3)金道龍ら、大気環境学会誌、第 36 号第 3 号、pp.156-165、2001

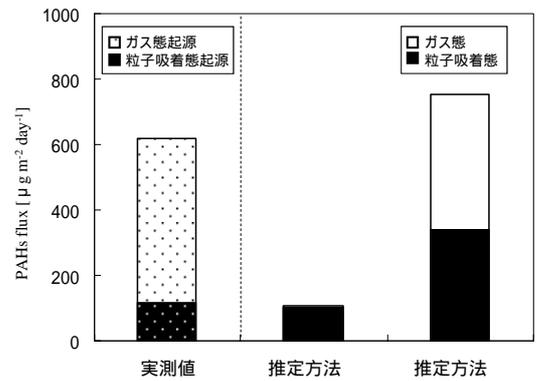
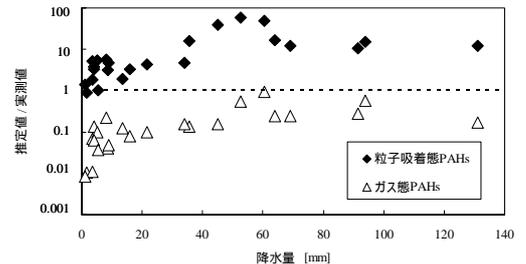
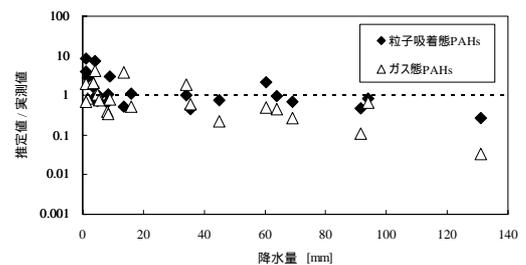


図 1 推定結果の一例(2006.6.26-28, 降水量 1.5 mm)



推定方法 平衡モデルを用いた推定



推定方法 洗浄効率を用いた推定

図 2 降水量別の推定値と実測値の比