

(8) 都市地表面上における多環芳香族炭化水素類の光変換性

Phototransformation of PAHs on ground surface of urban site

尾崎 則篤*, 上野 浩平**, 山口登志子*, 福島 武彦*

Noriatsu OZAKI, Kouhei UENO, Toshiko YAMAGUCHI, Takehiko FUKUSHIMA

Abstract; PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons) are the one of the major environmental toxic substances that deposit on ground surface of urban site and are discharged with precipitation runoff. To obtain more accurate knowledge of the behavior of PAHs, phototransformation on ground surface of urban site was investigated. Transformation coefficients, k_{med} (median of all kinds of PAHs at one measurement) were around 0.05 to 0.1 d⁻¹, on the surface covered with concrete, and correlated with sunlight intensity and ambient temperature. The main transformation processes were however supposed to be due to ambient chemical components generated with sunlight, not to be due to direct sunlight exposure of PAHs. Transformation rate on the surface covered with grass was estimated to be rather smaller than that with concrete. This difference was supposed to be due to the differences of the properties of deposited particles.

Keywords; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs), Transformation, Ground surface, Dry depositon

1. はじめに

PAHs(多環芳香族炭化水素類)は、晴天時に地表面に堆積し、雨天時に水系に流出することによって水系汚染を引き起こす重要な面源汚染物質の一つである。人間活動を起源とするPAHsは、主に石油、石油化学物質、石炭などの燃焼によって生じ、主に粉塵に付着する形で大気へと拡散する。PAHsにはベンゾ(a)ピレンをはじめとする発癌性を持つものや、それ自体は発癌性のないものでも環境中での反応によって発癌性をもつ誘導体を生じるものもあり¹⁾、その対策が重要視されつつある。しかし化石燃料の燃焼によって発生することは起源が非常に多様であるということの意味しており、対策は難しい。現在、その挙動に対する基礎的な知見を得るために、起源の追跡^{2)~4)}、大気中から地表面中での挙動^{4)~8)}、水系への流出動態⁸⁾⁹⁾など様々な方面から研究が進められている。

PAHsは大気中で太陽光下で反応し様々な誘導体を生じることが知られている¹⁰⁾¹¹⁾。これらの反応は大気中、地表面上、水環境中いずれの場でも生じうる^{12)~16)}。特に大気中、地表面上では大気、太陽光に直接暴露するためその反応程度も大きいと考えられる。PAHsの挙動解析の際には大気中、地表面中での反応の程度を考慮すること、或いは微生物学的な毒性試験などを用い総体としての把握を行うこと¹⁷⁾¹⁸⁾が重要である。しかしながら現在動態解析の際このことが十分考慮されているとはいえ、また光変換に関する研究自体も、室内実験は多く行われているものの、実フィールドに近い状況での検討¹⁶⁾はまだ少ない。

そこで本研究ではまず実環境中におけるPAHsの光変換性を測定し解析しようする方法について検討した。それに基づき測定方法を確立し、都市実環境中、特にコンクリート/アスファルト面上における光変換性を調べた。また、草地における光変換性の違いを評価した。そしてこれらの結果をもとに実環境中における光変換性に影響を与える因子について考察した。

2. 実験方法

2.1 サンプルング方法及びスケジュール

都市環境中における堆積粉塵中のPAHsの変換過程を観察することを目的としてサンプルング及び変換過程の模擬装置(以下、サンプルング装置)を屋外に設置した。サンプルング装置は容器及びそれを上から覆う透明板によって構成される。2つの容器を広島大学工学部A-2棟屋上に、床面から1mの高さに設置し、2日間堆積粉塵を捕集し、一方は回収する。もう一方は容器の上に透明板を覆い、3日間設置し粉塵中のPAHsを変換させ、その後回収する(図-1)。用いた容器を表-1に示す。用いた透明板は肉厚5mmの透明アクリル板または肉厚2mmの石英ガラスである。実環境中における変換過程を忠実に再現するには実際の地表面に近い方が望ましい。本研究で用いたサンプルング装置の適切さに関しては結果の項で考察する。

また、サンプルング容器と透明板との間の隙間は紙などを巻いて埋めたが、ある程度の外気の交換が生じる

*広島大学工学部土木工学教室 (Dept. of Civil and Environ. Eng., Faculty of Eng., Hiroshima Univ.)

**下関市 (Shimonoseki City)

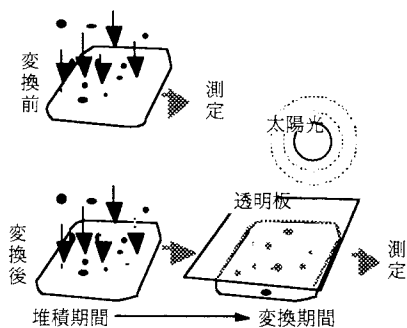


図-1 サンプルング及び変換実験方法

表-1 サンプルング容器の種類

種類	上面形状(cm)	縁高(cm)
ステンレス(アクリル皿用)	35×35	1.5
ステンレス(石英皿用)	直径6	0.5
コンクリート	直径6	0.5
人工芝	35×35	1.5

表-2 分析したPAHsとその略称

名称	略称	名称	略称
Acenaphthylene	Acyl	Crysene	Cry
Acenaphthene	Act	Benzo(b)fluoranthene	B(b)F
Fluorene	Flu	Benzo(k)fluoranthene	B(k)F
Phenanthrene	Phe	Benzo(a)pyrene	B(a)P
Anthracene	Ant	Benzo(e)pyrene	B(e)P
Fluoranthene	Flt	Dibenzo(ah)anthracene	D(ah)A
Pyrene	Pyr	Benzo(ghi)peylene	B(ghi)P
Benzo(a)anthracene	B(a)A	Indeno(123cd)pyrene	I(123cd)P

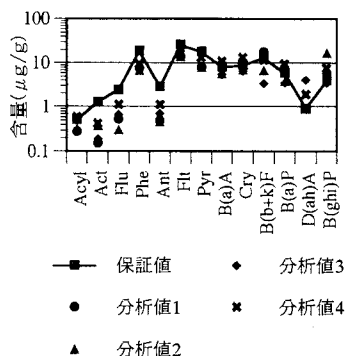


図-3 標準底泥の保証値と分析値

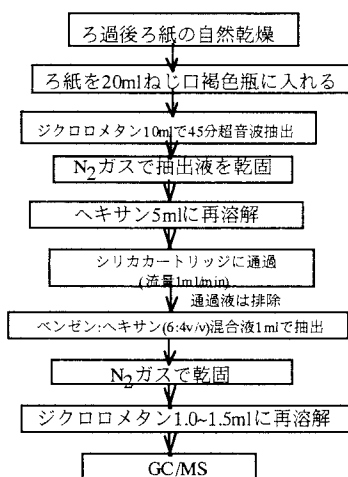


図-2 PAHsクリーンアップ及び濃縮

National Research Council of Canada Institute for Marine Biosciences供給、HS-3B)を用い調べた。標準底泥はサンプルング装置のチェックや、PAHsの抽出、分析方法のチェックの際に用いた。

本研究における最も基本的な実験である、実環境中におけるPAHsの光変換の測定の際、堆積粉塵については、2日間捕集-3日間変換というスケジュールを基本とし、また標準底泥については3日間変換というスケジュールを基本とした。両方ともサンプルング装置にはステンレス皿-アクリル透明板を用いた。1998/12/08~1999/03/15の期間中に堆積粉塵については4回、標準底泥については5回測定を行った(そのうち3回の測定において光変換期間を共有した)。測定状況の詳細、及びその他の実験の詳細は結果の項で示す。

2.2 PAHsの分析方法

サンプルング及び光変換実験終了後、サンプルング容器を回収する。Milli-Q水500mlで容器に堆積した粉塵を洗い流しWhatman GF/C (公称孔径 $1.2\mu\text{m}$)濾紙で濾過し、濾紙を2日間デシケータで自然乾燥する。そののち図-2に示した行程で抽出、クリーンアップ、濃縮を行う。分析にはGC/MS (島津製作所製、GC17A/QP5050)を用いた。分析対象とした各PAHをその略称と共に表-2に示す。抽出から分析にわたる一連の操作の検討は標準底泥を用いて行った。検討の結果、概ね保証値(標準底泥を提供した機関で測定され公表された値)と一致した結果が得られた(図-3)。大方の項目で保証値と分析値との間には有意差が見られなかったため、本抽出方法による抽出率は100%とし、補正は行わなかった。

一部の物質に関しては保証値よりも有意に低い値が得られたが、本研究の対象はPAHsの変換率である。後述するように変換の程度は一次反応速度係数を用いて評価した。その際問題となるのは変換前と変換後の含量の比率であり含量そのものではない。そのため個々の物質についての抽出率が一定であれば、100%近くの抽出率が得られていなくても本研究の解析には重大な影響は及ぼさないと考えられる。

2.3 気温、湿度、照度の測定

本研究では気温、湿度、照度が環境中の光変換に影響を強く及ぼすと考え、光変換測定期間中の値を得た。気象観測は、広島大学理学部植物園が、本研究における測定地点に程近い同園内で継続的

に実施している。測定結果はインターネット上で公開されており(<http://133.41.156.107/hirodas/>, 1999年5月現在)、それを用いることにした。

3. 結果

3.1 実験装置に関する検討結果

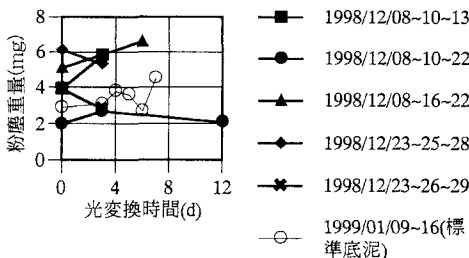
(1) 光変換の程度の記述方法

光変換実験に先立ち、いくつかの予備検討を行った。検討項目は、光変換実験中の粉塵の重量変化、及び各PAHの相互変換の有無である。また変換過程を調べ、各PAHの光変換をどのように指標化し表記するべきか検討した。

光変換によるPAHsの存在量変化を記述する際には、堆積容器中の総量の変化として記述するのが常道であろう。しかし本研究では、変換前と変換後のPAHsの測定の為には相異なる容器を用いる必要があり、そしてその容器の捕集量の間には相当程度ばらつきがあった(一連の日程での差は最大4割程度見いだされた; 図-4)。そこで堆積粉塵当たりのPAHs含量を用いた方が捕集量のばらつきの影響を受けず正確な評価を行えるのではないかと考えた。しかし光変換過程で粉塵に量的変化があった場合はこの方法を用いることは適切ではない。そこで光変換過程における粉塵重量の変化を検討した。その結果、堆積粉塵、標準底泥、いずれも傾向のある重量の変動は見られず、光変換実験中にも乾燥、分解などによる粉塵自体の大きな重量の変動はないと考えられた(図-4; 堆積粉塵の場合)。そこで光変換過程において各サンプルにおけるPAHs含量は堆積粉塵当たりの重量($\mu\text{g/g}$)として表し、その変化量を比較することにする。

次に各PAHの相互変換の可能性の検討について述べる。本研究で用いたPAHsのうち中～高分子の部類に属するAnt, Flt, Cry, D(ah)Aの4つについて、それらが光変換後、別のPAHsに変わることがあり得るのかを検討した。予め90分×2回超音波洗浄した(PAHsの抽出行程と同様の方法である)コンクリート容器を用意し、そこに上記のPAHsを一つの容器に一種類ずつ、コンクリート容器の残留濃度より十分大きいと考えられるだけの濃度塗布した。それらを光変換させた後、濃度を測定した。その結果、塗布した各PAHは殆ど消失し、他に増加しているPAHsもなかった(図-5; Fltの例)。これらからPAHsの相互変換は殆どないと考えられ、様々なPAHsが混合している堆積粉塵、標準底泥に関しても、その光変換性を個別に検討することが可能であると考えられた。

次に光変換によってどのようにPAHsが減少していくのかについて検討を行った。捕集した堆積粉塵と、標準底泥を用いて1998/12/10~22日の12日間光変換実験を行った。全体的には時間に対して指数関数的に減少する傾向が得られた(図-6; Acyl, Pyr, B(a)A, Cry, B(b+k)Fの例)。時間に対して指数的に減少していると、その一次反応速度係数を以て反応程度の評価指標とすることが可能なようである。機構的な面から考える



日程はおおの捕集開始日時~変換実験開始日時(光変換時間=0日目)~変換実験終了日時、ただし標準底泥には捕集期間はない

図-4 光変換中における重量の変動

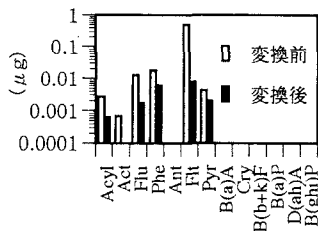
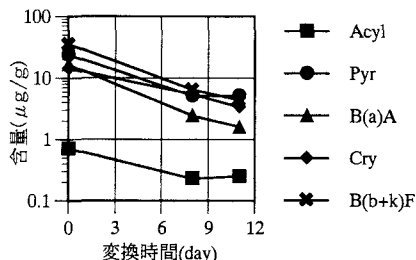


図-5 PAHsの相互変換の検討(1999/01/19~22; Fltの例)

a) 堆積粉塵(アクリル+ステン)

1998/12/08~25(堆積時間6日)



b) 標準底泥(石英+コンクリート)

1998/12/10~22

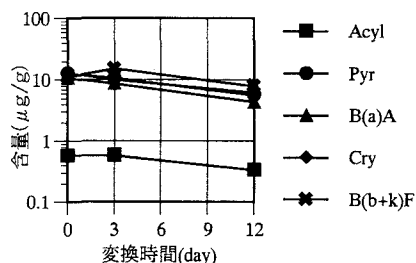


図-6 光変換過程の検討

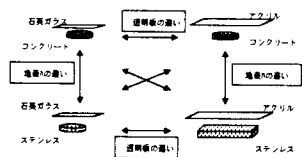


図-7 サンプル装置の種類

と、含有量に対する一次反応が成立するためには、各PAH分子が孤立し、均一な環境中に存在し、反応触媒がPAHsに対して十分存在することが必要となってくるが、PAHsが環境中に非常に希薄に存在しているを考えれば、これらが成立していると考え、一次反応速度係数を全体的な傾向を見るための指標として用いることにはそれほど大きな問題はないと考えられる。そこで本研究では(1)式で定義される変換速度係数 k をもって光変換の程度を評価する。

$$dC/dt = -kC \quad (1)$$

ただし、 C : 各PAHs含量($\mu\text{g/g}$)、 t : 変換時間(d)、 k : 変換速度係数(1/d)である。

また、各実験における光変換の程度の全体的な傾向を比較する場合には、その実験で得られた全PAHsの k の中央値 k_{med} を、その実験条件下における光変換の程度の代表値として用いることとする。これはPAHsの種類による値の違いが、実験毎の違いと比較してそれほど大きくなかったため(3.2(1)で詳述)、実験毎の光変換をひとつの値で代表しようと考え、簡易な比較法として用いる。

なお、変換実験においては $B(b+k)F \sim B(ghi)P$ は変換後サンプルの欠測が多かったため、Acyl $\sim$ Cryまでを変換実験における解析対象とした。

(2) サンプル装置の検討

都市実環境中、特にコンクリート面、アスファルト面上で生じている光変換を、本研究で用いた装置でどの程度模擬できるかを調べることを目的として、透明板、サンプリング容器の様々な組み合わせにおける光変換性を、標準底泥を用いて比較検討した。

実環境中により近い容器は、その底面がコンクリートのものであると考えられる。また透明板としてはより遮光性の少ない石英板が、実環境に近い条件と考え、コンクリート容器-石英板における結果と比較することで様々な材質の組み合わせにおける模擬の適切さを検討することが可能になると考えられる。図-7に比較検討した容器、透明板の組み合わせを示す。

光変換実験は1998年12月25日から1999年1月30日の一ヶ月間のうち4回行なった。各期間で図-7に示したすべての組み合わせについて比較した。その結果、いずれの期間においても実験装置毎の有意差は見いだされなかった(図-8)。このことから本研究で用いたいずれの材質の組み合わせでも実環境に近い条件が満たされていると考えられる。そこで堆積粉塵を用いた実験では、降下粉塵の捕集の際の捕集の容易さ、装置の安価さを考慮して、ステンレス容器-透明アクリル板の組み合わせで実験を行っていくことにした。

ところで、より実環境中に近くするべきであるという観点からすれば、透明板も必ず太陽光を直接照射した条件で実験を行うのが望ましい。しかしその条件では実験中、光変換過程において新たな粉塵の流入が生じないようにするのは困難であると判断し、石英板で覆う実験条件を直接照射条件の代用とした。しかしそのため、最終的に本研究で確立された方法が適切であるかという検討には問題点を残したことになる。この点は、結果を総合し改めて論じる必要がある。

3.2 環境中におけるPAHsの光変換性

(1) PAHsの種類毎の光変換程度の違い

図-9に本研究で行った、実環境中での測定における全ての日程、種類のPAHsの変換速度係数 k を示す。日

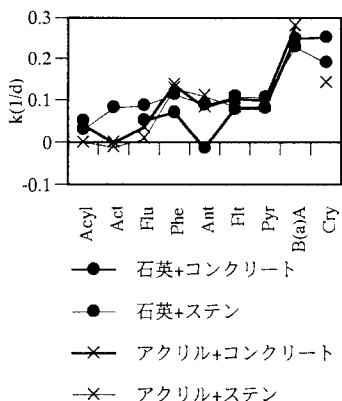


図-8 サンプル装置の材質の比較
(1999/01/27-30, 標準底泥)

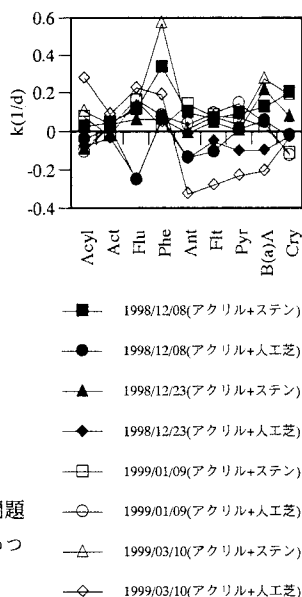


図-9 堆積粉塵の k

程、種類毎共にばらつきが大きい。また、 k が負の値を示す結果も多い。ただしこれは測定誤差によるものであろうと考えている。種類毎には、Pheがやや高い傾向が見られるようであるが、その他はそれほど明らかな違いは見いだされないようである。横軸は分子量毎に並べているが、分子量毎の傾向も見いだされない。ばらつきに影響を与えている要素を調べるために、 k に対して日程、種類の2因子を用いた2次元配列の分散分析を行ったところ、日程については有意水準0.1%、種類については7.9%となり、日程毎の違いが k の傾向に与える影響が大きいことが分かった。このことから k_{med} を用いて日程毎の違いを評価することが可能であり、また重要であることがわかる。

堆積粉塵と標準底泥の光変換の傾向の違いの有無を検討するために、両者について同日程で行った測定を比較した(図-10)。ばらつきは大きいものの k のオーダーは一致すること、また標準底泥と堆積粉塵の、日程毎の k の全体的な大小関係がある程度共通していることから、標準底泥も実環境中での光変換の評価指針となりうるといえる。

(2) 大気条件が及ぼす影響

気温、湿度、照度が堆積粉塵、標準底泥中のPAHsの変換に及ぼす影響を調べた。実験期間毎の気温、湿度、照度の平均値を算出しそれらとの相関を調べた。各調査期間の平均気温は1~7℃、湿度は65~76%、照度は0.15~0.21 cal·cm⁻²·min⁻¹であった。温度(堆積粉塵:R=0.49, 標準底泥:R=0.55)及び照度(堆積粉塵:R=0.68, 標準底泥:R=0.57)とある程度の相関が見いだされた(図-11)。湿度に関しては相関が見いだされなかった(図示せず)。やや照度との相関が強いが、その差は明らかではない。温度と照度同士にも相関があるため(R=0.92)、このような似た関係が見いだされたが、そのどちらの影響がより本質的であるのかはこの図のみからは明らかではない。

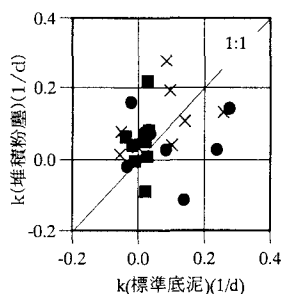
(3) 地表面の状態が光変換に及ぼす影響

ステンレスと人工芝とで、各々に堆積した粉塵中PAHsの変換の違いを調べた。ステンレス上に堆積した粉塵中PAHsの変換の方が大きかった(図-12)。この結果から、コンクリートやアスファルト面上に堆積した粉塵中PAHsの方が草地面などに堆積した粉塵中PAHsよりも変換しやすいといえる。

(4) 太陽光の直接照射の影響

太陽光の直接照射の有無による光変換の程度の違いを比較することを目的として、透明板の代わりに木製の板を用い、光を遮蔽した条件下で光変換実験を行い、遮蔽しない場合(石英板を用いた場合)と比較した。用いたサンプルは標準底泥である。PAHs毎の傾向という観点からも一致度は高く、遮蔽板の有無による差は見いだされなかった(直接照射有: k_{med} =0.105、直接照射無: k_{med} =0.109; 図-13)。

また、容器面が人工芝であれば光をある程度遮蔽するのではないかと考え、人工芝上に標準底泥を播き、同様にステンレス容器を用いた場合と比較した。PAHs毎の傾向という観点からも一致度は高く、こちらも両者の差は見いだされなかった(アクリル+ステン: k_{med} =0.084、アクリル+人工芝: k_{med} =0.087; 図-14)。



■ 1998/12/25-28
● 1999/01/09-14
× 1999/03/10-15

図-10 標準底泥と堆積粉塵の k

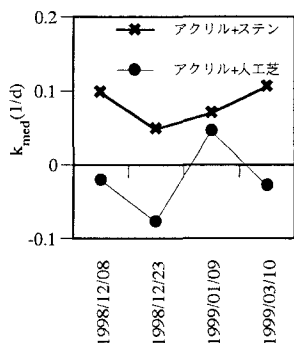
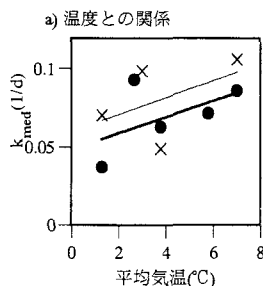
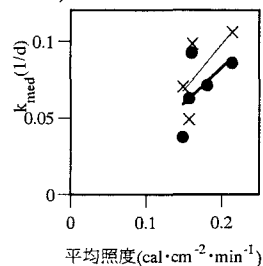


図-12 ステンレスと人工芝の k_{med}



b) 照度との関係



× k (堆積粉塵)
● k (標準底泥)

図-11 温度及び照度と k_{med}

太陽光の直接照射の有無、地表面が平滑な材質であるか人工芝のようなものであるかという違いは、標準底泥の変換に影響を与えないと考えられる。

4. 考察

4.1 用いたサンプリング装置の適切さ

本研究ではコンクリートやアスファルト面など、都市を主に被覆する面上における光変換の程度を模擬することを主要な目的として様々な材質の組み合わせを検討した。しかし堆積粉塵の捕集、変換過程の追跡の都合から実環境そのものの測定とはいえない条件での実験となった。そこでその問題となりうる違いを見だし検討したい。考えられる実環境中での違いとしては、(i)太陽光を直接照射しているわけではない、(ii)表面材質が異なる、という点が考えられる。

(i)について考える。本研究では肉厚2mmの石英板が直接照射にもっとも近い条件であると見なした。石英板の吸光度を吸光分光光度計で調べたところ、スキャンしたすべての範囲(200~900nm)で殆ど吸光が見られなかった(10%程度)。一方用いたアクリル板は200~400nmで大きな吸光を持ち、石英板とはかなり異なった。しかし光変換程度には殆ど差異が認められなかった。更に光が直接照射しない実験でも変換程度には大きな差は見られず(3.2(4)節)、もともと太陽光の直接照射の影響は小さいと考えられる。

これらの点から考えると、石英板を透明板として用いた実験条件は太陽光の直接照射に充分近いといえるが、また同時に、太陽光の直接照射は実環境中の光変換に大きな影響を及ぼしていないともいえる。

(ii)については、地表面との相互作用による反応が主であるとしたら、粉塵がどのような材質の表面に付着しているかが問題になる可能性がある。しかし標準底泥を用いた実験においてコンクリート-ステンレス(3.2節)でも、ステンレス-人工芝(3.3節)でもそれほど殆ど差は見いだされず、付着表面の材質が光変換に大きな影響を及ぼしていることはないと考えられる。

4.2 大気環境が変換に及ぼす影響

3.2(2)節の実験では堆積粉塵、標準底泥いずれの場合にも温度、照度との相関を見いだした。しかし一方太陽光の直接照射は変換に大きな影響を及ぼしていないことも示した(3.2(4)節)。これらから考えると温度がkに影響を及ぼしていると推測できる。しかしそうであれば図-11からは1℃程度でもk=0.05程度になるはずであるが、冷蔵庫に保管してある標準底泥はそのような急激なPAHs含有量の変動を受けていない(1998年8月に保管中の変動の有無をチェックすることを目的として、冷蔵庫中に、ステンレス容器に入れた標準底泥を、通常の実験と同様のやり方で設置し15日間置いたが、濃度の変動は見られなかった)。このことから温度も直接的な因子ではないことが分かる。一方冷蔵庫中で分解しないということは太陽光自体が存在しない場合には変換も生じないことを示している。このことから太陽光が大気環境に影響を及ぼしそれがPAHsの変換を引き起こす、すなわち太陽光の照射で発生する化学物質と反応するような経路¹²⁾¹⁴⁾が、環境中での主要な変換経路ではないかと考えられる。

4.3 人工芝面での変換

草地面での変換の程度がコンクリートやアスファルト面と異なるかを推測することを目的として人工芝面とステンレス面との比較を行った。この結果実際の堆積粉塵では人工芝を用いた方がステンレス上よりも変換の程度が小さかったが、標準底泥では差が見いだされなかった。

当初、ステンレスと人工芝では、遮光性が異なり、そのために差が生じているのではないかと考えたが、標準底泥を用いた場合差が見いだされなかったことから、遮光性など環境の差ではなく、粉塵そのものの性状の違いによって生じているのではないかと考えられる。

そこで堆積粉塵の特性に何らかの違いが見いだされるかを調べることを目的として粉塵中の粒度分布を測定した。都市大気中粉塵には土粒子などを起源とする比較的粗大な粒子と人為排出起源の微細な粒子が混在していると言われ¹⁹⁾、粒度分布の違いを見ることで起源の違いの有無を考察することが出来ると考えたためである。

図-15に1999/03/15~04/17の期間に3回捕集し、粒度分布を測定した結果を示す。どちらの容器でも中央

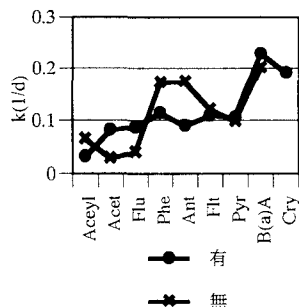


図-13 太陽光の直接照射の有無
(標準底泥、1999/01/27~30)

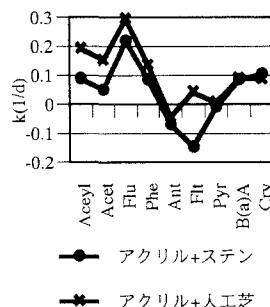
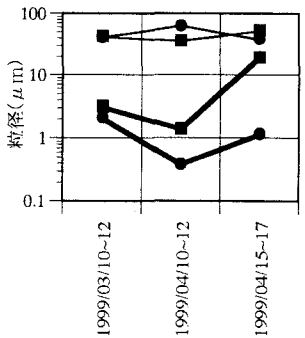


図-14 ステンレスと人工芝との比較
(標準底泥、1998/03/12~15)



- ステン(体積ベースの中央値)
- 人工芝(体積ベースの中央値)
- ステン(面積ベースの10%値)
- 人工芝(面積ベースの10%値)

図-15ステンレス皿及び人工芝上に堆積した粉塵同士の粒度分布の比較

値は殆ど変わらないにも関わらず、10%非超過確率値では人工芝の方が明らかに粒径が小さい。これは人工芝によって捕集した粉塵の方が微粒子、すなわち人為起源の粒子を多く採取していることを意味していると考えられる。集めている粉塵が異なるのであれば捕集した粉塵の含有量に何らかの違いが表れているのではないかと考え、同日程の人工芝とステンレスで捕集した粉塵中のPAHs含量を各日程、PAHs毎に人工芝上のPAHs含量/ステンレス上のPAHs含量という形で比較した。比は 1.4 ± 0.63 ($n=27$, 範囲は標準偏差)と明らかな違いが見いだされた。人工芝上のPAHs含量が高いということは、粒度分布の結果とも一致する傾向である。即ち、人工芝は人為起源の粒径の小さな粒子を多く集めたと考えられる。

これから人工芝上の堆積粉塵中のPAHsの光変換が遅いのは、人工芝がステンレス皿とは異なる粉塵の捕集特性を持っているためであると考えられた。人工芝は小粒径の粉塵をより多く捕集していると考えられ、それらの粉塵中のPAHsの変換が遅いために生じていると考えられた。小粒子は大気中での滞留時間が長く、大気中で変換が多く生じ、結果的に変換されにくい状態にあるPAHs(例えば付着粒子細孔深部に存在し外界大気との接触が少ない、等が考えられる)が相対的に多く残ったのではないだろうか。粒子の特性と変換との関係についてはなお検討を

要する事項である。

人工芝は草地表面などに近似した環境であると考えられる。都市地表面上では、部分的に存在する芝面や土面は人為起源の小粒子がより多く捕集される場となっており、特にPAHsの挙動を解析する場合、光変換性の違いという観点からも舗装面などとは明確に分ける必要のあることを、本研究の結果は示している。

5 結論

都市地表面上におけるPAHsの光変換特性を調べることを目的とした実験及び解析を行い、以下の結論を得た。

(1) 屋外に設置したステンレス皿によって粉塵を捕集しその後アクリル皿を覆い外気中で光変換を行うことによって都市地表面を覆う主要な面であるコンクリートやアスファルト面上に堆積した粉塵の光分解特性を適切に評価することが可能であることを示した。それに基づきコンクリートやアスファルト面上に堆積したPAHsの変換速度係数は一次反応速度係数 k によって評価され、本研究で測定した範囲では $k=0.05\sim0.1(1/d)$ と見積もられた。また、本研究で調べた範囲では、PAHs毎の傾向的な光変換性の違いは見いだされなかった。

(2) 気温、湿度、日照強度がPAHsの光分解性に及ぼす影響を調べ、気温及び日照強度が変換速度係数 k と正の相関を持つことが示された。湿度については相関が見いだされなかった。光変換は気温や日照そのものではなく日照によって生成した反応物との反応によって生じるのではないかと推測された。

(3) ステンレス皿を用いた場合と人工芝を用いた場合の光変換性を比較することによって、コンクリート面などの平滑な面と草地面とで変換の傾向がどの程度異なるのかを評価した。人工芝を用いた場合の方が変換が小さいことを示した。一方標準底泥を両容器に散布した場合は光変換性に差が見いだされなかった。これらの結果及び堆積粉塵の粒度分布とPAHs含有量の比較等に基づいて考察したところ、人工芝上の堆積粉塵中PAHsの変換が小さいのは、捕集した粉塵の特性がステンレス上の粉塵と異なるためではないかと考えられた。

本研究から、都市地表面上に堆積したPAHsは数日程度のオーダーで、他の物質に多く変換され、その変換程度も大気環境や地表面毎に、また粉塵そのものの特性によっても異なることが明らかにされた。都市環境中におけるPAHsの挙動をより正確に把握するためには、大気や地表面上での光変換性も考慮に入れていくことが重要になってくるであろうと考えられる。

最後に今後の課題について述べる。

本研究によって、大気中のラジカルなどの存在が、光変換性にかなりの影響を及ぼしうることと、粒子の起

源や性質によって光変換性が異なりうることの2点が示唆されたが、これらの影響因子や機構については明らかにすることは出来なかった。

反応を支配する因子として光の波長も重要な因子の一つと考えられるが、本研究ではその影響は考察の対象外であった。

また、光変換によって生じうる新たな物質についても、本研究の対象外であった。しかし、多くのPAHsにおいて、光変換によってより有害な物質に変質しうるものが知られている。環境中におけるリスク評価という観点からは、こういった有害物質の発生という観点から解析していくことも、今後の重要な課題になってこよう。

本研究は昭和シェル石油環境研究助成財団の助成を受けたこと、記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 常盤寛: 芳香族炭化水素ニトロ誘導体の変異原性、発がん性との関連性、変異原性試験、Vol. 2, pp. 76-89, 1993.
- 2) Masclet, P., et al.: Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, Vol. 20, pp. 439-446, 1986.
- 3) Takada, H., et al.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 1179-1186, 1990.
- 4) Lee, W., et al.: PAH characteristics in the ambient air of traffic-source, *Sci. Total Environ.*, Vol. 159, pp. 185-200, 1995.
- 5) Sheu, H., et al.: Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *J. Environ. Eng./December*, pp. 1101-1109, 1996.
- 6) Sharma, M., et al.: Migration pathways and remediation of urban runoff for PAH control, *J. Environ. Manage.*, Vol. 41, pp. 325-336, 1994.
- 7) Dickhut, R. M., et al.: Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay region, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, pp. 1518-1525, 1995.
- 8) 浅田素之他: 都市域における降雨初期排水中のベンゾ (a) ピレンの挙動, *水環境学会誌*, Vol. 19, pp. 904-909, 1996.
- 9) Pham, T., et al.: PCBs and PAHs in the montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river, *Wat. Res.*, Vol. 31, pp. 1887-1896, 1997.
- 10) Baek, S. O., et al.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior, *Water, Air, and Soil pollut.*, Vol. 60, pp. 279-300, 1991.
- 11) Fan, Z., et al.: Ozone -nitrogen dioxide- NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp. 2821-2827, 1996.
- 12) Kamens, M. R., et al.: Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_3 on atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, Vol. 24, pp. 1161-1173, 1990.
- 13) Alebic-Juretic, A., et al.: Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone of silica gel carrier, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 62-66, 1990.
- 14) Pitts, J. N., et al.: Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, Vol. 19, pp. 1601-1608, 1985.
- 15) Nielsen, T.: Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 157-163, 1994.
- 16) Kammens, R. M., et al.: Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 103-108, 1988.
- 17) 小野芳朗他: 道路路面排水中の多環芳香族化合物ニトロ誘導体由来の遺伝毒性評価、*水環境学会誌*, Vol. 20, No. 11, pp. 738-745, 1997.
- 18) 奥川光治他: 降水の変異原性と多環芳香族炭化水素濃度の地域変動特性、*日本水環境学会年会講演集*, Vol. 33, pp. 388-389, 1999.
- 19) 鈴木静夫著: 大気的环境科学, 内田老鶴圃, pp.78-79, 1993.