

(1) 大気および水環境中のPAHsの発生と拡散

Emission and dispersion of PAHs on atmospheric and aquatic environment

尾崎 則篤*, 棚池 誠**, 小島 啓輔*, 金田一 智規*, 福島 武彦***

OZAKI Noriatsu, TANAIKE Makoto, KOJIMA Keisuke, KINDAICHI Tomonori and FUKUSHIMA Takehiko

ABSTRACT; The atmospheric concentration, dry and wet deposition, sediment concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured in Hiroshima bay area. The concentration patterns were characterized for different sites, and from the measurements, the source apportionment of PAHs was discussed using the chemical mass balance analysis for a fingerprint analysis. For atmospheric PAHs associated with particulate matters (PM), major part of fine PM was estimated to be from gasoline exhausts, and for coarse PM, major part was from diesel exhausts. Sea sediment samples were estimated from mainly from the rain deposition. From the analyses, the source and fates of PAHs in atmospheric and aquatic environments were summarized.

KEYWORDS; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Atmospheric Environment, Aquatic Environment, Fingerprint Analysis, Chemical Mass Balance Method

1. はじめに

PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons; 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、その対策が重要視されつつある。そのため現在、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^{4,9)}、水系への流出動態^{9,11)}など様々な方面から研究が進められている。

本研究の目的は大気および水環境でのPAHs濃度を測定し、発生から水環境への流入負荷の分配を検討することである。PAHsの環境動態は、その主要な経路としては自動車排気など化石燃料の燃焼によって大気へ排出され乾性、湿性沈着によって地表面へ堆積し、雨天時に水系へ流出すると考えられている。そのためその環境動態を総体として把握するには大気と水系流出とで一貫した分析と解析を行っていくことが重要になる。しかしそれを実施するには様々な場で一斉の分析をする必要がありその実行の困難さから、必ずしも多く行われているとは言いがたい。その困難さのポイントは以下の3つがあると考えられる。

①いずれの媒体も時空間的に多様な分布をもつ

②特に雨水流出過程は、降雨毎に流出傾向が大きく異なり、複雑なプロセスを経ている

③様々な反応過程を考慮する必要がある(光反応を含む大気中での二次生成、固液気分配の変化、生物分解など)

そこで本研究では①～③の問題点を考慮しつつ、**Fig. 1**に示すような枠組みでPAHsの動態に関する検討を行った。そのため広島湾流入域を対象とし、16種類のPAHsの粒子態含有量を大气環境中および水環境中で測定した。大気環境中については、広島県東広島市内において浮遊粉塵、乾性降水物、雨水のそれぞれについて、その固形物中の含有量を連続的に測

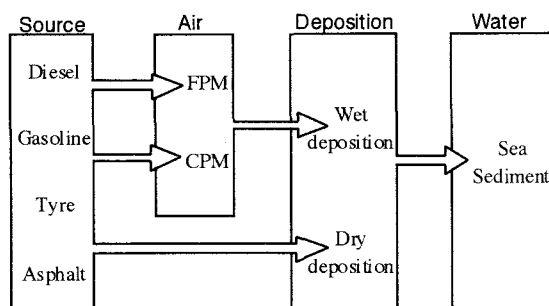


Fig. 1. Scheme of source apportionment analysis
(FPM: fine particulate matter,
CPM: coarse particulate matter)

*広島大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hiroshima Univ.), **大林組 (Obayashi Co., Ltd.), ***筑波大学大学院生命環境科学研究科 (Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)

定した。また水環境中については、広島湾内の4地点で底質を採取しそのサンプル内の含有量を測定した。これらと併せてPAHsの発生源として道路交通を起源とするものが主要であると考え¹²⁾そのなかでも特にディーゼル、ガソリン、タイヤ、アスファルトを想定しそれら粉塵中の含有量を測定し、また、文献値を得た。これらからCMB法(Chemical Mass Balance法)¹³⁾を用いその起源について検討した(Fig. 1)。PAHsの動態に関する研究はこれまでも多くなされているもののこのような全体的な枠組みを明示した上で検討した例は必ずしも多いとはいえず、リスク評価を考えていく点でこのような検討をしていくことが重要であると考えている。

方法の困難に関して、上記の①について考えると、大気環境に関していうと時間的な変動については、そのばらつきは測定毎に数10倍あると考えられる⁸⁾。また筆者らも大気粉塵中のPAHs含有量の季節変動特性を知ることが目的として比較的均一なインターバルで年20回程度測定を行ったところ、いずれのPAHsに関しても6~7月を極小、12~1月を極大とする正弦波的な、比較的共通の季節変動特性を見いだした¹⁴⁾¹⁵⁾。そこで本研究ではこういった季節的な変動特性に配慮しつつ夏期(7月)と冬期(11月)に集中してそれぞれ数10回の測定を行った。この程度測定を重ねることによって時間平均的な傾向を得ることができると考えられる。空間的な変動に関しては、時期が近ければ比較的広域で共通の傾向が得られると考えられる。例えば福島らが広島湾流域の上流山間部と広島市街とで複数回測定したところ、同一の時期であれば各地点の差はせいぜい3倍程度であり、また更にその差は大気中の粉塵量の違いに起因しており、粉塵あたりのPAHs含有量ではお互い近い値が得られるといった傾向であった¹⁰⁾。こういった結果から一カ所の測定であっても多くの回数の測定を行うことによって、広島湾流入域程度の空間スケールを代表する平均的な傾向を見いだせると考えた。また本研究では固定発生源の近傍の影響は大きくないと仮定した。筆者らは代表的な発生源近傍として交通量の多い道路近傍で測定をしたところ、道路近傍(30m内)では倍程度大気濃度が高かったものの、30m以遠はバックグラウンド値(本研究での大気濃度等の観測点と同一；道路からは5kmほど離れている)と似た値が得られており¹⁶⁾、こういった結果から、大きな影響はないと考えた。水環境に関していうと底質のコアサンプルは数年といった比較的長期の平均的な傾向を反映しうると考えられ、それらを複数採取することで平均的な流出を議論することが可能になる。また、これらの方法によって②の問題についても流出の平均的な傾向を論じうるものと考えられる(③の問題については結果の節で議論する)。

2. 実験方法

2.1 浮遊粉塵、乾性降下物、および雨水のサンプリング

サンプリングは広島大学工学部A-2棟屋上(8階建屋上)にて行った。広島大学工学部A-2棟は市街地から約2.5km程度離れた地点に位置しており、少なくとも周囲1km内には大きな点源発生源となるような工場などは存在しない。また、最も近い幹線道路との距離は200m程度である。浮遊粉塵はハイボリウムエアサンプラー(柴田科学製HVS-500-5)を用いて採取した。慣性衝突によって7 μ m以上のサイズの粒子(以下大径粉塵と表記)を金属板上に捕集し、それ以下のサイズの粒子をガラス繊維ろ紙(ADVANTEC社製GB-100R, 分画径0.6 μ m)によって捕集した(粒径7~0.6 μ m、以下小径粉塵と表記)。捕集時間は24時間であった。乾性降下物および雨水はプラスチック製の市販のバケツを用いて捕集した。床面から1mの高さに設置し、72時間乾性降下物を捕集した(捕集は降雨の有無にかかわらず継続したため、以降では区別なく示す際には「総降下」とし、無降雨期間のみを示す際には「乾性降下」と述べる)。雨水に関しては、雨を感知してフタが開く装置を取り付けたバケツによって捕集した。降水量は広島大学理学部植物園内で継続的に観測されており<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hirodas/>にて公開されているものを用いた。本研究の実験場所から380m離れた地点で観測されたものである。

測定期間は、季節変動性を考慮して、冬期と夏期に各1ヶ月の連続測定を行った。冬期としては2003/11/01~11/30の30日間(降下物測定は11/06~12/5)、夏期としては2004/07/01~07/31の31日間(降下物測定は07/01~08/01)、のべ61日間の連続測定を行った(装置のトラブル等で欠測の日もあるので測定回数等はこの日数よりも若干小さい)。なお、2003年のデータは既報で一部を報告している¹⁴⁾。

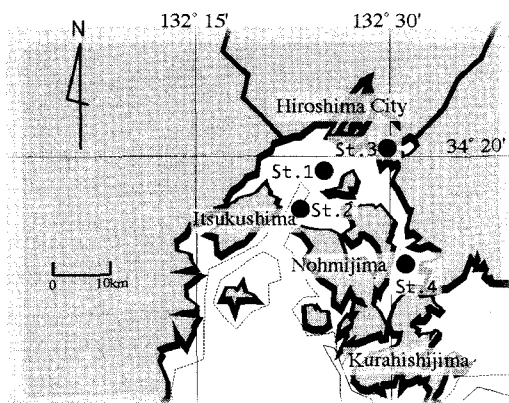


Fig. 2. Sediment sampling points

2.2 広島湾底質のサンプリング

広島湾内4箇所の底質を自作のコアサンプラー(内径11cm, 有効深さ50cm)によって採取した(Fig. 2)。底質の採取量はおよそ3~40cm程度であった。採取後は暗所にて保管, 当日中に実験室に持ち帰り前処理に供した。採取は2004/09/13(St.3, 4)および11/19(St. 1, 2)に行った。

2.3 PAHsの分析

抽出から分析の一連の操作の詳細は既報に示した¹⁴⁻¹⁶⁾。概要を述べると, まずサンプリング終了後, ろ紙はそのまま, また金属板及び容器についてはMilli-Q水で粉塵を洗い流し, ろ紙(Whatman社製GF/C, 分画径1.2μm)にて回収した。そののちそれらをシリカゲルを入れたデシケータ中で2日間室温, 暗所で乾燥した。底質は実験室に持ち帰った際はただちに表層より2cmごとに分割, 凍結乾燥機によって乾燥した。乾燥後, ジクロロメタンを用い超音波抽出を行い, そののちN₂パージによって濃縮したものを検液とした。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16種類の各PAHをその略称, 分子量と共にTable 1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質(National Research Council of Canada Institute for Marine Biosciences製HS-3B)を用いて保証値と比較することで行った。まずGC/MSの分析定量下限(CV<10%かつSN比>3となるGC/MS濃度)はPAH種ごとに1~5ngであった。そして標準底質のPAH種ごとの抽出率は50~80%となった。また各単一種での繰り返しの変動係数は5~10%であった。

2.4 Chemical mass balance法(CMB法)の適用

本研究では, 発生源解析としてCMB法を用いた¹³⁾¹⁷⁾。CMB法は主に粉塵中の重金属汚染の発生源解析の手法として幅広く用いられている。CMB法の適用には, 対象となる相で対象物質が保存性をもつことが必要条件となるが, 重金属と異なりPAHsなど有機物質は必ずしもこの条件を満たしていない。しかしその影響は揮発性がある程度小さいものであれば必ずしも甚大ではないと考えられ, 一次的な情報の整理手法としては有効と考えられる。

解析に際しては, 以下の(1)式に基づき残差二乗和 χ^2 の値を最小にするような発生源寄与率係数 S_j を算出した。

$$\chi^2 = \sum_i \left[\frac{1}{\sigma_{C_i}} \left(C_i - \sum_j a_{ij} S_j \right) \right]^2 \quad (1)$$

ここで C_i はPAH種 i の試料中の含有量($\mu\text{g g}^{-1}$), a_{ij} はPAHs種 i の発生源 j 中の含有量($\mu\text{g g}^{-1}$), σ_{C_i} は C_i の不確か性である。 σ_{C_i} は C_i に比例すると仮定とした。解析対象としたPAHsはPyreneを含む, これより高分子の10種類である。Pyreneより低分子の種を省いたのは固-気または固-液の分配の影響を抑えるためである。また, benzo(b,k)fluorantheneは多くの文献値が合計値を用いていたため, それに合わせるために両者の合計値を用いた。これにより本解析の変数の数は9となる。

3. 調査結果

3.1 浮遊粉塵, 乾性降下物, および雨水の結果

(1) 浮遊粉塵

Table 2に2003年11月と2004年7月の気象条件および浮遊粉塵, 浮遊粉塵中のPAHs濃度を示した。粉塵濃度は小径と大径とを比較すると小径の方が大径よりも3~4倍高く, また季節的には大きな違いは見られない。PAHsの方は, 小径粉塵中のPAHs濃度が冬に高く, 一方大径粉塵中のPAHs濃度には季節性は見られない。各季節, 小径, 大径粉塵中PAHsについて含有量パターンを見ると, 小径と大径とを比較すると小径の方が高分子が多い傾向が見られる(Fig. 3)。一方季節性につい

Table 1. Measured PAHs, their abbreviations, and MW

PAHs	Abbrev.	MW	PAHs	Abbrev.	MW
Acenaphthylene	Ace	152	Chrysene	Chr	228
Acenaphthene	Act	154	Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	252
Fluorene	Flu	166	Bnezo(k)fluoranthene	B(k)F	252
Phenanthrene	Phe	178	Benzo(e)pyrene	B(e)P	252
Anthracene	Ant	178	Benzo(a)pyrene	B(a)P	252
Fluoranthene	Flt	202	Dibenzo(a,h)anthracene	D(ah)A	278
Pyrene	Pyr	202	Benzo(ghi)perylene	B(ghi)P	276
Benzo(a)anthracene	B(a)A	228	Indeno(123-cd)pyrene	Ind	278

Table 2. Climatic condition and atmospheric concentration of PM and total PAHs

	Nov. 2003	Jul. 2004
Air temperature (°C)	11.9 (5.2~17.6)	26.7 (24.2~28.3)
Precipitation (mm)	130.0	211.0
Wind speed (m s ⁻¹)	n.d.	0.90 (0.0~3.8)
PM concentration	n=28	n=24
FPM (μg m ⁻³)	22.7 (5.8~52.7)	31.7 (9.8~70.4)
CPM (μg m ⁻³)	8.4 (1.3~17.3)	7.8 (1.6~21.3)
Total PAHs	n=28	n=24
in FPM (ng m ⁻³)	4.1 (0.4~14.9)	0.71 (0.12~1.96)
in CPM (ng m ⁻³)	0.17 (0.01~0.77)	0.10 (0.027~0.38)

Air temperature, wind speed: daily average; In the parenthesis is the min. to max.

FPM: fine particulate matter, CPM: coarse particulate matter

n: number of sampling, n.d.: no data

てみると、小径において絶対値は大きく異なっていたがパターンには際だった違いは見られない。大径においては含有量、パターンともに類似している。

(2) 乾性及び雨水降下

2003年11月には6回(合計18日)測定を行い、88~212 (平均145) $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ であった。2004年7月には5回(合計16日)測定を行い、188~273 (平均220) $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ であった。Fig. 4にそれぞれの含有量パターンを示す。際だった季節差は見られず、季節によらず類似のパターンを持っているといえる。またそのパターンは大径粉塵(Fig.3b, d)に類似している。

降雨については2003年8月~2004年12月に24回の降雨を採取した。採取した各降雨の降雨量は6~121mm (平均28mm)であった。Fig.5に降雨毎の総PAHs降下(μg m⁻²)負荷を懸濁態、溶存態別に示した。降雨ごとの負荷は0.2~3.9 μg m⁻²、季節性は、やや冬が多いようにも見えるが、夏に高い場合もあり明確ではない。懸濁態と溶存態の分配も、季節毎の違いは見られない。Fig.6に含有パターンを懸濁態と溶存態ごとに示した。なお溶存態は、懸濁態と量の比較をすることができるよう懸濁態の濃度を用いて基準化した。図を見ると量として懸濁態と溶存態とは同程度であること、低分子では溶存態が多く一方高分子では懸濁態が多いことが見て取れる。なお、季節毎のパターンの違いも見だが明確な違いは現れていない。懸濁態と溶存態の分配には季節の違いは大きな影響を与えていないようであった。

3.2 広島湾底質中含有量の結果

(1) 総量の深さ方向の分布

底質はPAHs分析と併せてSt. 3, 4に関しては²¹⁰Pbおよび¹³⁷Csを用いた年代分析を行った。St. 3に関しては20年程度(採泥深さ28cm)、St. 4に関しては50年程度(採泥深さ38cm)であった(なおSt. 1の採泥深さは40cm、St. 2は36cmである)。また、St. 4に関しては年代から見ると¹³⁷Csによるピークが観察される範囲であるが、実際には観察されなかった。上下の混合が生じている可能性がある。各地点のPAHs合計値の、深さ方向の平均含有量をFig. 7に示す。St. 1, 2が少なく3, 4が多いことが見て取れる。一方、深さ方向の長期にわたる傾向に関しては、全地点に共通する傾向は見られなかった。それぞれに、増加、減少傾向は見られるもののその変化の幅は小さく(2倍程度)、長期にわたり比較的一定の沈積が生じていたことが窺えた。

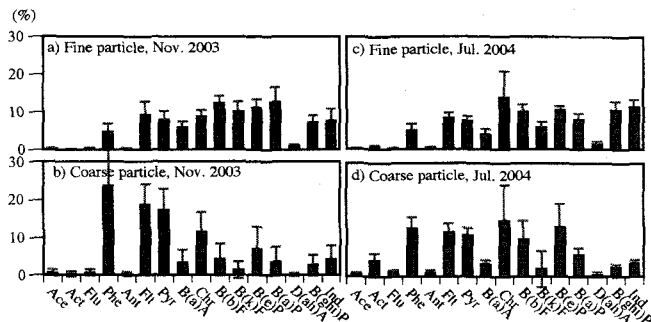


Fig. 3. Contents of PAHs associated with atmospheric aerosols

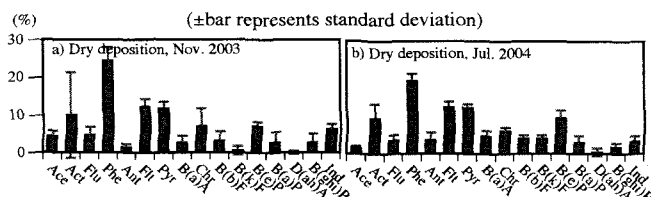


Fig. 4. Contents of PAHs associated with dry deposition

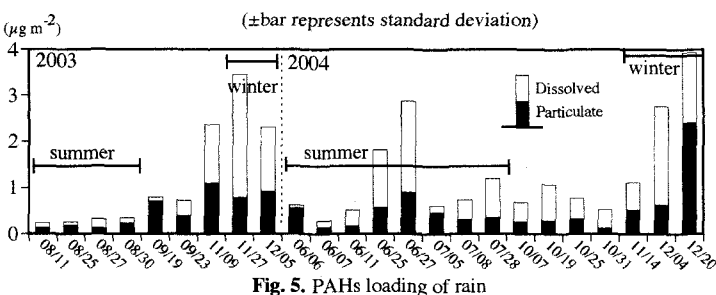


Fig. 5. PAHs loading of rain

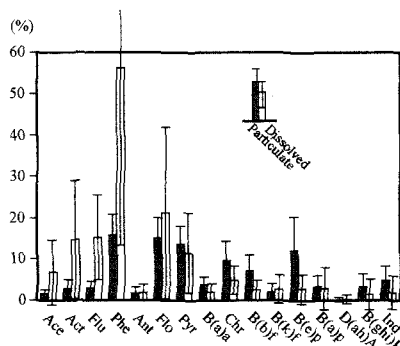


Fig. 6. Contents of PAHs in wet deposition

(For comparison of the particulate phase, dissolved phase is normalized with the total concentration of particulate phase. ±bar represents standard deviation.)

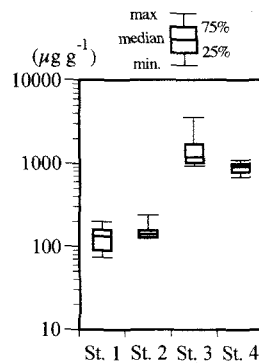


Fig. 7. PAHs concentrations of sediments

(2) 各PAH含有量

Fig. 8に各地点の含有量パターンを示す。地点内でそれぞれ変動幅は小さく、深さによらずパターンに大きな変動がないことが分かる。全体としてもそれぞれ類似しており、地点毎に見ると特にSt. 1, 2同士, 3, 4同士が類似性が高い。これはSt. 1, 2のゾーンが湾外に直接開いており流動性が高く、St. 3, 4のゾーンは流動性が低いという共通性のためだと考えられる。

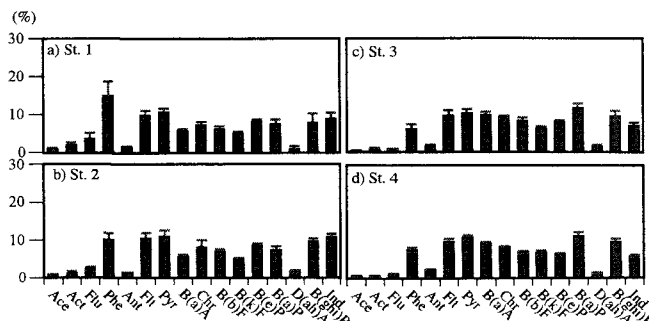


Fig. 8. Contents of PAHs associated with sediments

(±bar represents standard deviation)

4. 発生源解析

4.1 ディーゼル排気, ガソリン排気, タイヤ, アスファルト中の各PAH含有量

起源について考察することを目的として上記4種のPAHsを発生源と見なし、その各PAHs含有量の情報を収集した。ディーゼルに関してはまず筆者らが過去に行った実測および収集した文献値¹⁶⁾、およびベンシャイ¹⁸⁾が実測、また収集した文献値を用いた。ベンシャイは筆者自身の分析も含め79の分析値を得ているが、粒子状物質のみの測定であることが明らかであるもののみを対象とし、さらに同じ研究者による複数の分析は分析値を平均しひとつのデータとした。以上の結果として14の分析値を得た。分析はいずれも1990年代以降、エンジンの運転条件等測定条件はそれぞれ異なるが、いずれも実車を用い実環境中での排出量を得ることを目的とした結果である。これら14のデータを各分析のPyrの値で割り、基準化したものを**Table 3**にまとめた。ばらつきはあるもののおよその共通性は見られる。これらの各物質の値の中央値をとり、さらにPyrの含有量の中央値をかけ戻してディーゼル排気の粒子状物質中の含有量とした。なおいったんPyrの値で基準化したのは以下の理由である：各測定毎に含有量は大きく(100倍程度)異なっているが、一方そのパターンは比較的類似していた。一方、文献毎に測定対象物質が異なっており、データが抜けている場合もある。その際その測定でたまたま全体的なレベルがはかと大きく異なっている場合、抜けているデータも大きい値であったとしたら、そのデータが欠測の状態では平均を取ると、そのデータを欠いたことによる歪みが生じる可能性がある。そのためいったん基準化することによってその歪みをなくすことができると考えた。

ガソリンも同様に筆者らおよびベンシャイらの得た文献値および筆者ら自身の実測値あわせて9サンプルを、タイヤについては12サンプルを、アスファルトについては9サンプルのデータを得た(**Table 3**)。CMB法に適用する予備的検討として、それぞれの起源のパターンがどの程度異なっているか検討するために、各起源のパターンの相関を取ったところ、 R^2 は最大でも0.32であり、それぞれを別の起源として区別することは可能であると考えた (**Fig. 9**: 各起源のPAH含有パターン；なお、相関の計算には対数値を用いた)。

Table 3. Summary of PAHs source measurements

	Diesel (14) ^a		Gasoline (9) ^a		Tyre (12) ^a		Asphalt (9) ^a	
	Relative value	(ug g ⁻¹)	Relative value	(ug g ⁻¹)	Relative value	(ug g ⁻¹)	Relative value	(ug g ⁻¹)
	(median)		(median)		(median)		(median)	
Pyr	1	48	1	374	1	25.0	1	0.34
Pyr data range		(3.8~271)		(3.7~1000)		(19.1~35.0)		n.a.
B(a)A	0.16 (0.04~1.4)	7.7	0.69 (0.07~0.83)	163	0.01 (0.007~0.042)	0.3	0.60 (0.31~1.4)	0.21
Chr	0.25 (0.08~2.0)	12.2	0.69 (0.07~1.5)	115	0.086 (0.018~0.19)	2.1	2.8 (0.31~1.4)	0.94
B(b+k)F	0.21 (0.02~6.5)	10.1	0.12 (0.04~2.0)	45	0.079 (0.042~0.16)	2.0	2.2 (0.75~3.7)	0.75
B(e)P	0.09 (0.01~0.15)	4.2	0.30 (0.02~0.8)	113	0.16 (0.090~0.22)	4.0	3.2 (n.a.)	1.11
B(a)P	0.05 (0.01~0.78)	2.6	0.42 (0.02~1.4)	158	0.088 (0.035~0.23)	2.2	2.2 (0.75~5.7)	0.75
D(ah)A	0.03 (0.02~1.4)	1.3	0.09 (0.02~0.3)	37	0.023 (0.016~0.075)	0.6	2.0 (0.51~2.5)	0.69
B(ghi)P	0.07 (0.02~1.7)	3.6	0.77 (0.02~1.9)	287	0.29 (0.042~0.88)	7.3	2.3 (0.54~8.7)	0.80
Ind	0.08 (0.02~0.80)	3.8	0.25 (0.02~0.60)	93	0.17 (0.035~0.73)	4.2	1.6 (0.8~2.5)	0.55

^anumber of samples; n.a.: not applicable (only one sample was available for the analysis); Parenthesized value is min.~max.

4.2 解析結果

11月の小径粉塵の結果を例として、予測値と実測値の推移を示す(**Fig. 10**)。予測値は実測値をある程度再現している。しかしながら全体として予測値が小さいという偏りがある。これはフィッティングにおける残差二乗和の計算の際、各PAHs種についてそれぞれの実測値で基準化しており、絶対量の大きい成分と小さい成分の量の比率の偏りによって生じていると考えられる。

Fig. 1の枠組みによって、各パスに関する起源解析を行った結果まとめたものを**Fig. 11**に示す。まず小径、

大径粉塵及び乾性降下であるが、小径はガソリン、アスファルト、大径はディーゼル、アスファルトの寄与が多い。タイヤの寄与はいずれも少ない。季節性についてみたところ、小径粉塵のアスファルトに関して、11月に低く(平均12%)7月に高い(平均40%)という傾向が得られた。なお、小径粉塵は、11月と7月に明らかな大気中濃度差があったことを考慮し、それぞれの月で平均を取り、そののちそれぞれの月の平均濃度により加重した加重平均値とした。

つづいて雨水降下であるが、直前の浮遊粉塵が直接的に影響を与えと考え、各降雨前の無降雨期間の浮遊粉塵含有量を起源のデータに用いた(14降雨を対象)。また、本研究では懸濁態のみを対象とすることとし、懸濁態のみの起源解析を行った。

Fig. 12に各降雨の結果を示す。合計量においては実測と良好な一致を示している。小径と大径の割合で見ると一定せず、一貫した傾向は見だしにくい。降雨の形態毎に寄与は異なっているためと考えられる。平均的には小径、大径ともに同程度の寄与があるのではないかと考えられる。

底質については、一つ一つの層が長期的な平均であると考え、起源として想定した降雨と乾性降下に関しては、それぞれ全ての測定の前平均値を用いた。各底質、各層でそれぞれ計算を行った。結果としていずれも降雨による負荷がほとんどであった。筆者らは2003年度の4ヶ月にわたる測定に基づき乾性降下と降雨による負荷の寄与をモデル化し、2003年の年間合計値として乾性降下は4割、降雨は6割程度という結果を得た¹⁴⁾。本解析で得られた傾向はこれと異なっている。今後、この違いについて考えていく必要がある。なお、降雨と乾性降下のパターンは比較的近く(Figs. 4, 6; 対数化したPAHsパターンにおける降雨と乾性降下の相関は $R^2=0.71$)、本結果は多重共線性による値の不確かさを含んでいる。それでもそれぞれの底質の各層に対して独立に計算を行い全て(n=19)降雨の寄与が非常に高いという共通の傾向が得られており、ある程度安定した結果であると考えている。

4.3 B(a)A/(B(a)A+Chr)およびB(a)P/(B(e)P+B(a)P)比を用いた解析

CMB法は基本的に同族体や、同程度の分子量の物質を対象として行うことが望ましい。本研究ではある程度揮発性や水溶解度が低い、高分子のものを対象としたが、それでも幅広く異なる分子量のPAHs種を一括して対象としたためそれらの影響が出ている可能性もある。そこで、同一の分子量の物質の組み合わせとしてB(a)AとChr、B(e)PとB(a)Pの組み合わせを用いた解析を行い、CMB法で得られる結果との比較を行った。

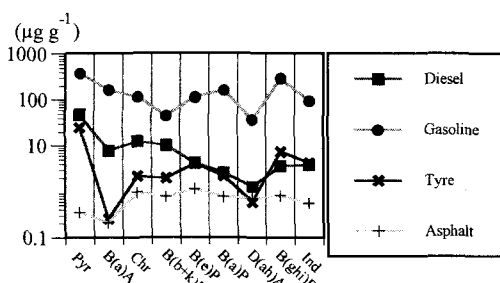


Fig. 9. PAHs contents of particulate phase of diesel and gasoline exhausts, tyre, and asphalt debris

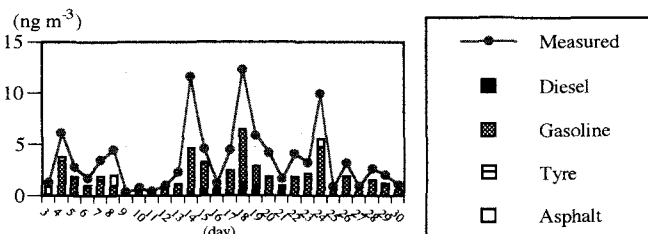


Fig. 10. Source apportionment profile of fine PM (2003/11/03~30)

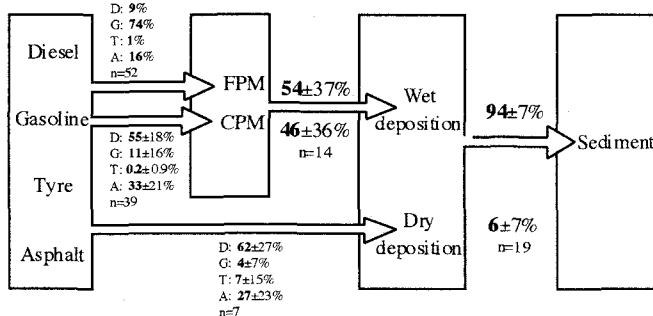


Fig. 11. Results of source apportionment analysis

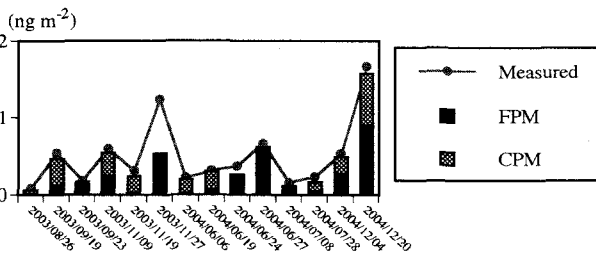


Fig. 12. Source apportionment profile of rain

Fig.13にサンプルの分類ごとの比をまとめた結果を示す。まずディーゼル、ガソリン、タイヤ、アスファルトについてみるとそれぞれ異なる傾向をもっていることがわかる。小径粉塵(11月)、底質(St. 1, 3)はそれぞれ近く、また起源としてはガソリンに近い。粗大粉塵、乾性降下、降雨はお互いに近く、また起源としてはディーゼルとタイヤに近い。起源としてはアスファルトはいずれの環境サンプルとも遠い。ただしアスファルトについてはB(e)Pを測定しているものが1サンプルしかなく、B(a)PとB(e)Pの比は、他のデータより信頼性は低い。CMB法による結果(Fig. 11)と、特に相違点に着目して比較するとCMB法ではアスファルトの寄与が大きかったが本法ではアスファルトはいずれも遠い。降雨の起源は、CMB法では小径と大径と同程度であるが、本法では大径に近いようである。底質は乾性降下、降雨のいずれとも遠い。ただし、小径粉塵(11月)とは非常に近い。筆者らは小径粉塵→降雨→底質というパスが主要なものではないかと予測していたが必ずしもその予測を支持する結果ではない。それでも小径粉塵が底質に比較的近いことは、小径粉塵が主要な起源となり、何らかのパスで最終的に底質に至っていると推察させるが、降雨降下(または乾性沈着も)そのパスになっているとは言いがたい結果である。本研究では主要な対象としなかったものの、降雨については溶存態の寄与も大きかった(Figs. 5, 6)。降雨の溶存態PAHsが地表面に到達後、土壌成分などの懸濁態に吸着し、底質に到達するというパスもあり得る。これらも含めて今後更なる検討が必要であろう。

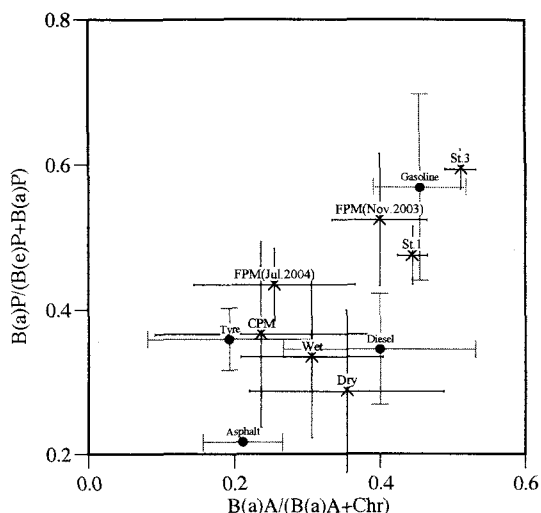


Fig. 13. The ratio of B(a)A/(B(a)A+Chr) and B(a)P/(B(e)P+B(a)P)

4.4 本研究の枠組みの妥当性の問題

本研究はFig. 1のような枠組みを仮定し、それぞれ得られている測定結果が各環境場の時空間的な代表性をもっていると仮定した。しかしながらこの枠組みはさまざまな不十分な点がありこれ自体今後大きな改善の余地があると考えている。枠組み内に関して、特に筆者らが問題と考えているのは大気の場合がどの程度均一であるかという点と、降下→底質がどの程度直接関連するかという点である。前者に関しては特に固定的な発生源近傍の影響がある。本研究ではその影響は小さいと仮定したが(1章参照)、乾性降下については必ずしも成立してない。この点に関しては、例えばFig. 13では底質は乾性・湿性降下のいずれとも類似していない、といった問題もあり、後者の問題(降下→底質の関連性)とあわせて更に議論していくべきであると考えている。

本研究の起源解析における基本的な仮定に入っていないプロセスとしては、他の起源の可能性、光反応性、生物反応性、大気中での二次生成プロセス、固液気の分配の移動などがある。まず、他の起源としては固定的な燃焼発生源、石油化学物質の何らかの直接的な漏洩、下水処理水などが考えられる。今のところこれらの寄与が非常に大きいとは考えていないが未知の発生源として考慮していく必要はある。固液気の分配の移動は4.3節のような解析では対象物質が同分子量であり、また疎水性が高いものでもあり大きな影響は与えないと考え解析を行った。しかし前段落で述べたように降雨の溶存態が地表面に到達後に吸着し、それが大きな寄与となっている可能性もある。光反応、生物反応、大気中での二次反応プロセスはいずれも本研究での結果に大きく影響を与える可能性がある。光反応については筆者らも調査しており¹⁸⁾、B(a)AとB(a)Pはそれぞれ反応消失性が高いという傾向が得られている。すなわちFig.13でいうと反応が進行するほど右上から左下に推移する。同分類の、季節の異なるサンプルでは例えば小径粉塵についてはこれによって説明できる傾向が得られているが異種のサンプルについてはこれだけでは説明できない傾向となっている。これらの点についても今後の課題である。

5 まとめ

本研究ではPAHsの起源(ディーゼル、ガソリン、タイヤ、アスファルト)、大気中、降下粉塵中、底質中の負荷量、含有量およびそのパターンを現地観測および文献調査によって明らかにした。またそれらの結果に基

づきCMB法および分子量の同じ物質を選定した上での比率分析を行いおのおのの関連性について考察した。主要な結果はFig. 11に示されたものである。今後は、本研究での解析手法をベースにしつつ他の因子を繰り込んでいくことで精度と信頼性を向上させていきたい。また、こういった解析手法だけではなく原単位の積み重ねといった手法も併用し、両面から解析をしていきたいと考えている。

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) 久保隆他: 多環芳香族炭化水素による大気汚染特性, 大気環境学会誌, Vol. 37, pp. 131-140, 2002.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) Fukushima T., *et al.*: PAHs dynamics in Hiroshima Bay and its watershed, Asian Waterqual-2003 (CD-ROM), 2003.
- 12) 東京大学大学院工学研究科都市工学専攻ワークショップ講演集: 道路交通系エミッションに伴う汚染動態の特性評価と管理手法の開発, 2004.6.3
- 13) 早狩進: 環境データ解析用マクロの紹介と解析例(II), 大気環境学会誌, Vol. 36, pp. 39-45, 2001.
- 14) Ozaki, N., *et al.*: Dispersion and dry and wet deposition of PAHs in an atmospheric environment, Proceedings of 8th International conference on Diffuse/Nonpoint Pollution, Kyoto, Japan, 2004.
- 15) 尾崎則篤他: 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 (投稿中)
- 16) Ozaki, N., *et al.*: Emission and dispersion of PAHs from heavy traffic road, AIR POLLUTION XI, WIT PRESS, pp. 623-632, 2003.
- 17) 小林憲弘他: 河川水中のダイオキシン類の発生源と挙動の解析, 水環境学会誌, Vol. 26, pp. 655-662, 2003.
- 18) ペッ ペンシャイ: 道路側溝粉塵中の多環芳香族炭化水素類プロファイルの特性とその起源解析, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2002.