

(40) 道路粉じんと道路排水に含まれる 多環芳香族炭化水素類およびニトロアレーンの 分布と近隣河川への排出特性

川崎 太也¹・伊藤 祐一¹・小林 克人¹・水谷 聡¹・貫上 佳則^{1*}

¹大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585大阪市住吉区杉本3-3-138)

* E-mail: kanjo@urban.eng.osaka-cu.ac.jp

大阪府の大和川に架かる吾彦大橋で道路排水と道路粉じんをサンプリングし、それぞれに含まれている18種類の多環芳香族炭化水素類(以下, PAHs), 及び4種類のニトロアレーン(以下, NPAHs)の存在量を調べた。その結果, PAHsは18物質の合計で道路排水中に0.5~9.1($\mu\text{g/L}$)含まれており, 道路粉じん中には1.2~3.6($\mu\text{g/g}$)含まれていた。NPAHsはそれぞれ0.7($\mu\text{g/L}$)以下, 0.1($\mu\text{g/g}$)以下であった。また, 道路粉じん中の18種類のPAHsの大和川への流出割合は6.5%であった。さらに, 道路排水と道路粉じん中のPAHs組成比を比較したところ, それぞれに含まれるPAHsの組成比は異なった。

Key Words : polycyclic aromatic hydrocarbons, nitroarenes, road sediments, road drainage, high performance liquid chromatography

1. はじめに

近年, 都市域において非特定汚染源から様々な有害化学物質が周辺の環境に排出されていることが解明されつつある。その中で注目されている物質として, 2つ以上のベンゼン環から構成された多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以下, PAHs) や, それらがニトロ化したニトロアレーン (Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以下, NPAHs) がある。これらの中には発癌性や内分泌攪乱性が疑われている物質が多数存在する^{1,2}。一般的にこれらの物質は有機物の不完全燃焼により非意図的に発生する。また, NPAHs はPAHs が太陽光の影響を受けて生成する³と指摘されているが, その実態は未だ明らかにされていないことが多い。環境に排出されたPAHsやNPAHsは, 降雨により未処理のまま河川などの公共用水域に流入し, 水系における汚濁負荷の要因となっている。これらの物質による環境負荷を抑制していくためには, まず環境中での実態を把握する必要がある。これらの物質の発生源のひとつに, 自動車交通があり, 道路近傍における粉じんや, 降雨時の道路排水中のPAHsとNPAHsの濃度に影響を与えていると考えられる。しかし, 道路排水として排出される道路粉じん中のPAHsやNPAHsに

対する調査や研究は大気環境中での研究に比べあまり例がない。

そこで本研究では, 大阪府の大和川に架かる吾彦大橋において道路排水と道路粉じんをサンプリングし, それぞれに含まれているPAHsとNPAHsの存在量を調べ, 大和川への流出割合を把握することを目的とした。さらに, 得られた結果からPAHsに関して主要な発生源を推定した。

2. 道路排水調査

(1) 道路排水の調査概要

道路排水は2008年6月~12月にかけて月1~2回の頻度で計9回採水を行った。採水地点は, 大阪府大阪市南部の大和川に架かる吾彦大橋(平日交通量: 約42,000台/日)とした。採水は, 降雨前より予め排水パイプに採水容器を設置しておき排水開始から採水を行った。また, 道路排水が一定容量 (1回目: 3L, 2回目: 3L, 3回目: 3L, 以後: 5L) になるごとに容器を交換し, 1回目に採水した3Lの道路排水をA, 2回目, 3回目の3LをそれぞれB, Cとし, それ以後は5Lごとに順にD, Eと定義した。この時に採水した道路排水の全量を排水量とした。採水した道路排水は実験室に持ち帰り, 分析を行うまで冷蔵

所にて保存した。

降雨強度のデータは気象庁データ(地点:大阪⁹⁾を用いた。降雨量の観測地点と調査地点は直線距離でおよそ10kmであったが、本研究では今回用いたデータが調査地点と同じであると仮定した。

(2) 道路排水の分析方法

PAHs と NPAHs の分析方法は文献^{9,10)}を参考にして行った。まず、道路排水をガラス繊維ろ紙(GS-25, ADVANTEC 社製)で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態に分離した。この溶存態試料を2つに分け、一方はろ紙上の残渣の超音波抽出液(PAHs: アセトン, NPAHs: エタノール/ベンゼン(1:3)の混合溶液、いずれも10分間処理)と

混合して Total 試料とした。他方はろ液のまま溶存態試料とした。こうして準備した各試料水を Bond Elut Jr. C18(VARIAN 社製) 固相カラムで濃縮し、高速液体クロマトグラフ分光蛍光検出法(HPLC/FLD)を用いて分析した。ただし、NPAHs は NaSH 溶液を用いて NPAHs のニトロ基をアミノ基に還元してから HPLC/FLD で分析した。これは、NPAHs が蛍光特性を持たないため、蛍光特性を持つアミノ化 PAHs に変換する必要があるためである。また、Acenaphthene および Acenaphthylene は HPLC による分離が困難であったため、両者の合計値を求めた。分析対象とした PAHs:18 物質, NPAHs:4 物質と各物質の定量下限値を表1に、道路排水の PAHs と NPAHs それぞれの前処理フローを図1~3に示す。

表1 測定対象とした PAHs, NPAHs と各物質の定量下限値

PAHs物質名	構造式	略称	定量下限値 (ng/mL)	PAHs物質名	構造式	略称	定量下限値 (ng/mL)
Naphthalene		Nap	23	Benzo[a]pyrene		BaP	7
Acenaphthylene		Act	14	Benzo[e]pyrene		BeP	7
Acenaphthene		Ace		Dibenzo[a, h]anthracene		DBaH	7
Fluorene		Flu	7	Benzo[g, h, i]perylene		BghiP	7
Phenanthrene		Phe	84	Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene		IP	73
Anthracene		Ant	85	Coronene		Cor	27
Fluoranthene		Flt	8	NPAHs物質名			定量下限値 (pg/L)
Pyrene		Pyr	34	1-Nitropyrene		1-NPyr	16
Benzo[a]anthracene		BaA	7	1,3-Dinitropyrene		1,3-DNP	129
Chrysene		Chr	15	1,8-Dinitropyrene		1,8-DNP	78
Benzo[b]fluoranthene		BbF	70	3-Nitrofluoranthene		3-NFlt	295
Benzo[k]fluoranthene		BkF	21				

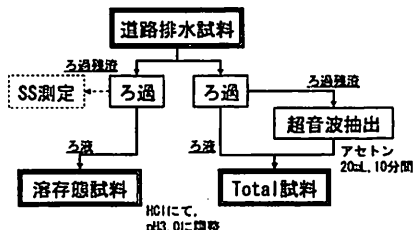


図1 道路排水調整フロー (PAHs)

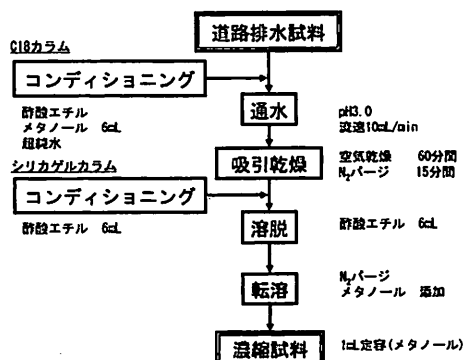


図2 道路排水試料の前処理フロー (PAHs)

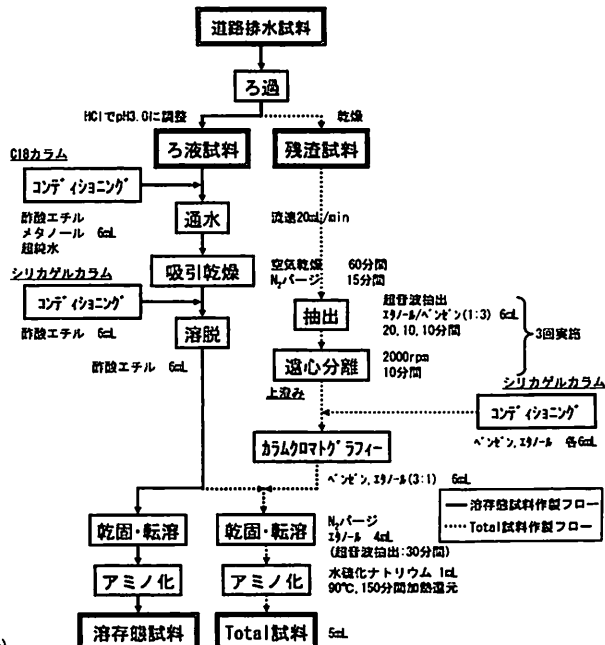


図3 道路排水試料の前処理フロー (NPAHs)

この前処理方法による回収率は、PAHs については Phe がおよそ 40%で、その他の 17 物質は 60~120%であった。しかし、NPAHs は 4 物質とも約 20%と低かった。また、COD_G と SS(mg/L)の分析方法は、それぞれ Standard Methods 508 B. Closed Reflux, Titrimetric Method と JIS K0210 14.1(ガラス繊維ろ紙法)に基づいた。COD_Gは有機物総量の指標として測定した。ここで、ろ過前の全成分(T-PAHs, T-COD_G, T-NPAHs)とろ液の溶存態成分(S-PAHs, S-COD_G, S-NPAHs)に対して直接分析し、懸濁態成分(P-PAHs, P-COD_G, P-NPAHs)は、両者の差として算出した。

(3) 道路排水の調査結果及び考察

雨天時における道路排水の COD_G、PAHs の濃度変化と累積採水時間を図 4 に示す。ここで先行晴天日数とは、採水時よりさかのぼって 0.5mm/d 以上の降雨があった日までの日数と定義した。なお、T-PAHs、P-PAHs、及び S-PAHs は、それぞれ試料中の PAHs の全濃度、粒径がおよそ 1 μ m 以上の懸濁態濃度、及びおよそ 1 μ m 未満の溶存態濃度を意味している(COD_Gについても同様)。また、 Σ PAHs とは PAHs 18 物質の合計濃度を示す。

各調査日の最初に流出した道路排水中の COD_Gや S_S、各 PAHs 濃度が必ずしも最大値を示すとは限らなかった。また、COD_Gでは、P-COD_G/S-COD_Gが 0.050~31.5(平均: 2.57, 変動係数: 2.67)と非常に広範囲で、必ずしも懸濁態の割合が高いわけではなかった。

Σ P-PAHs と Σ S-PAHs の変動係数はそれぞれ 1.32 と 0.279 であり、降雨状況によってより変動するのは、道路排水中 PAHs の懸濁態成分であることが分かった。また、 Σ PAHs は COD_G のように溶存態が懸濁態より高濃度になることはなかった。 Σ P-PAHs は COD_Gや S_S と比較的強い正の相関があった(相関係数: それぞれ 0.92, 0.62)。

Σ P-PAHs と Σ S-PAHs の変動係数はそれぞれ 1.32 と 0.279 であり、降雨状況によってより変動するのは、道路排水中 PAHs の懸濁態成分であることが分かった。また、 Σ PAHs は COD_G のように溶存態が懸濁態より高濃度になることはなかった。 Σ P-PAHs は COD_Gや S_S と比較的強い正の相関があった(相関係数: それぞれ 0.92, 0.62)。

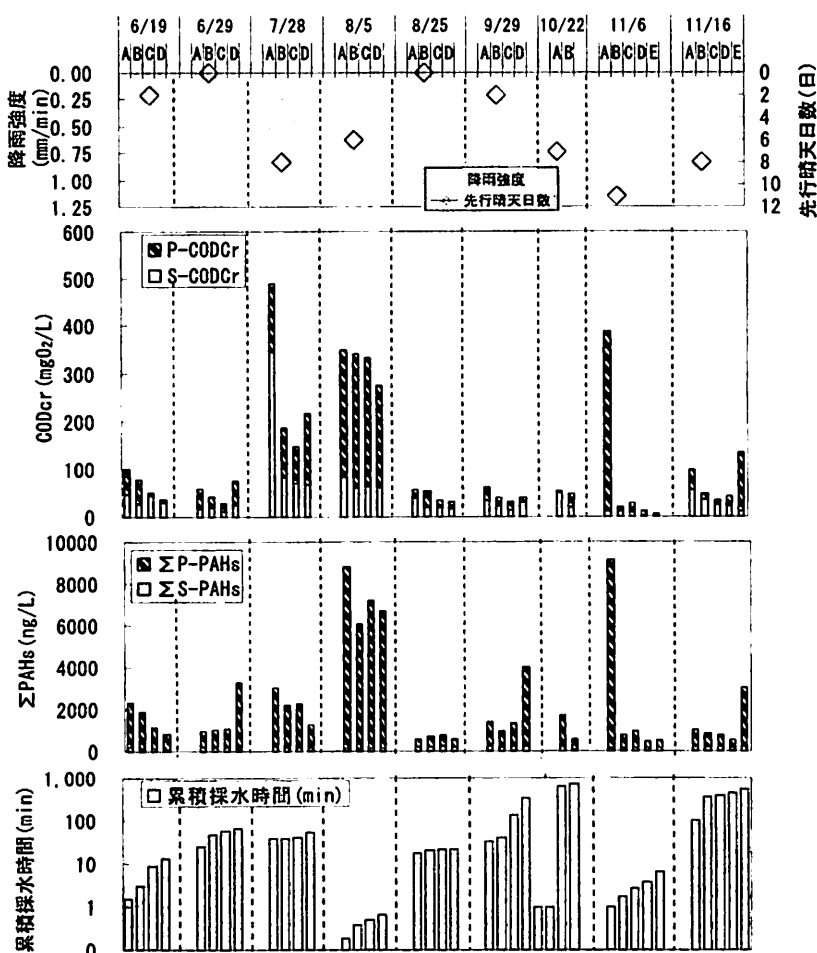


図 4 採水日の降雨強度と先行晴天日数、及び道路排水中の COD_G と PAHs の濃度変化

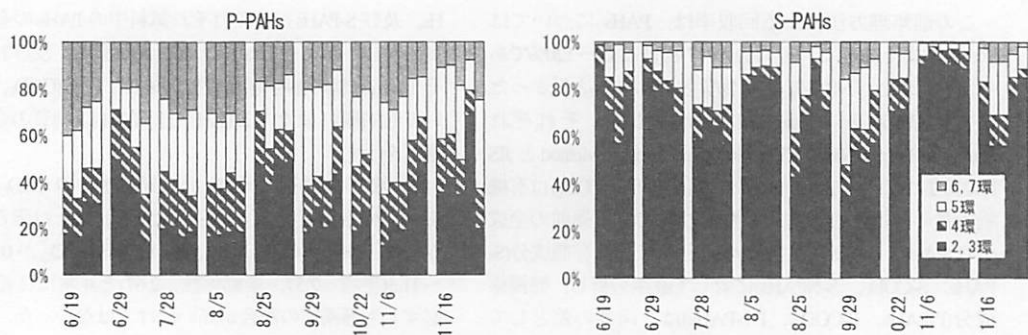


図5 道路排水中のP-PAHsとS-PAHsの環数別の組成比

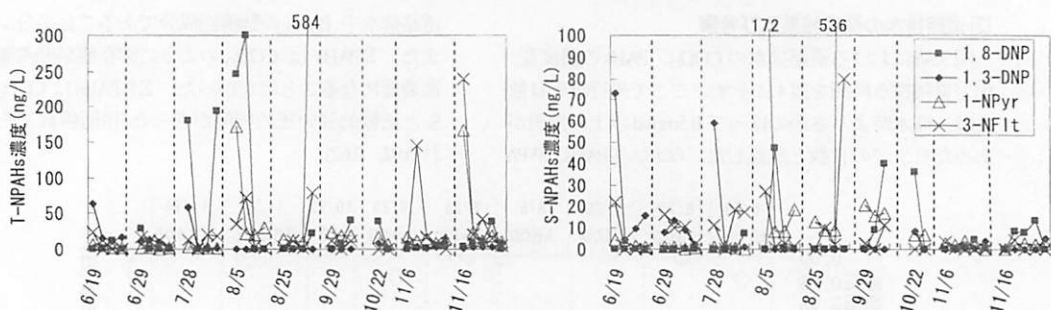


図6 道路排水中NPAHsの濃度変化

道路排水中の P-PAHs と S-PAHs の環数別組成比と降雨強度との関係を図5に示す。降雨強度と P-PAHs, S-PAHs 組成比の間には明確な関係は見られなかったが、各道路排水とも2環から7環まで全てのPAHsを含んでいた。また、S-PAHs ではいずれの調査日、試料も2環と3環のPAHsの占める割合が高く、9割をこえることもあった。

次に道路排水中の NPAHs の濃度変化を図6に示す。多くの場合、100ng/L 以下で推移し、おおむね初期の排水中に 150~600ng/L もの高い濃度で含まれていた。T-NPAHs と S-NPAHs のいずれも 1,3-DNP と 3-NFlt が高濃度で検出された。しかし、NPAHs の検出回数は、T-NPAHs と S-NPAHs のいずれも同じ環数の PAHs の検出回数より少なく、実際の濃度も PAHs と比べて1オーダー低くなった。このことから、道路排水中の NPAHs の存在量は、PAHs と比べて少ないことがわかった。この結果は、大気環境中の調査を行った既往文献⁷⁾の結果と同様であった。

3. 道路粉じん調査

(1) 道路粉じんの調査方法

道路粉じん中の PAHs は 2008 年 6 月~2009 年 1 月にかけて月 0~2 回の頻度で計 7 回採取を行い、NPAHs は

PAHs と同時に 6/16~10/3 の計 4 回採取を行った。採取地点は、道路排水と同様の吾彦大橋とした。また、粉じんはバッテリー式吸引掃除機 (CONDOR 社製) を用いて横断歩道脇の車道部分を採取した。川崎ら⁸⁾の道路粉じんを調査した結果によると、PAHs, NPAHs は粒径 210 μm 未満の粉じんに含まれている割合が高く、それ以上の粒径のものにはほとんど含まれていなかった。これより本研究では粒径 210 μm 未満の粉じんを測定対象とした。採取した粉じんをフルイ (TKS 社製) により、①105~210 μm 、②53~105 μm 、③~53 μm に 3 分画し、それぞれ、粗・中・細粒径と称した。調査日の先行晴天日数を表2に示す。

表2 各調査日の日付と先行晴天日数

調査日	先行晴天日数 (日)
6/16	0
7/22	3
8/6	0
9/12	4
10/3	2
10/15	0
1/19	0

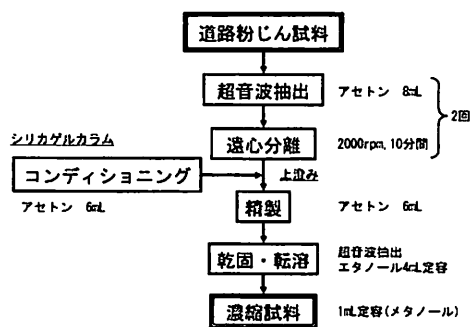


図7 道路粉じん試料の前処理フロー (PAHs)

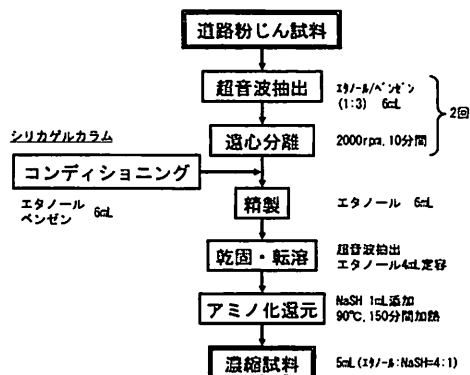


図8 道路粉じん試料の前処理フロー (NPAHs)

(2) 道路粉じんの分析方法

採取した道路粉じんを、超音波抽出 (PAHs: アセトン, NPAHs: エタノール/ベンゼン(1:3)の混合溶液で10分間処理) により抽出を行った。その後、シリカゲルカラム(VARIAN 社製)により精製を行った後、道路排水と同様、HPLC/FLDを用いて分析に供した。NPAHsについても同様に、HPLC/FLD分析の前にNaSH溶液を用いてアミノ化還元処理を行った。それぞれの前処理フローとこの方法を用いた時の回収率を図7, 8に示す。この前処理方法による回収率は、PAHsについてはAnt, BbP, BkP, BaP, DBahA, BghiP, IP, 及びCorが30%~50%で、その他の10物質は60~100%であり、NPAHsは4物質とも70%~100%であった。

(3) 道路粉じんの調査結果及び考察

各粒径に含まれる環数別のPAHs含有量(ng/g)と路面単位面積当りのPAHs存在量(ng/m²)を図9, 10にそれぞれ示す。ΣPAHs含有量(ng/g)と存在量(ng/m²)の値の範囲は、10~10³の3オーダーといずれも広範囲であった。各粒径の粉じん粒子にPAHsが吸着しておれば、微粒子ほど単位重量当りの比表面積が大きくなるため、PAHs含有量は細粒径>中粒径>粗粒径の順となることが予想される。実際、図9からは、多くの試料で粒径が小さいほど含有量が多かったことがわかる。

また、いずれの環数、調査日においても単位路面積当りのPAHs存在量は、粒径が大きいほど多かった。これは、PAHs存在量がPAHs含有量に粉じん量(g)を乗じて算出しており、全ての調査日で単位面積当りの粉じん量は、粗粒径>中粒径>細粒径の順となり、粗粒径が圧倒的に多かったためである。

さらに、各調査日の粒径ごとの環数別PAHsの組成比を図11に示す。組成比はおおむね4環で40~50%、5環で20~30%、6,7環で15~25%、2,3環で5~20%の間であった。同一の粉じん試料では、大きな粒径ほど低分

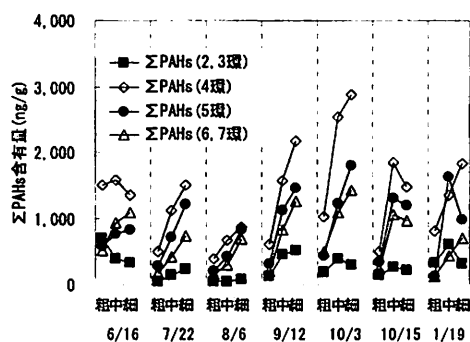


図9 道路粉じん中の環数別PAHsの含有量

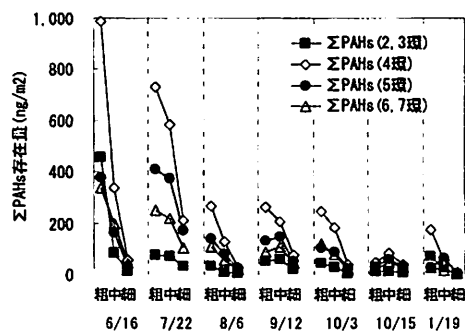


図10 道路粉じん中の環数別PAHsの存在量

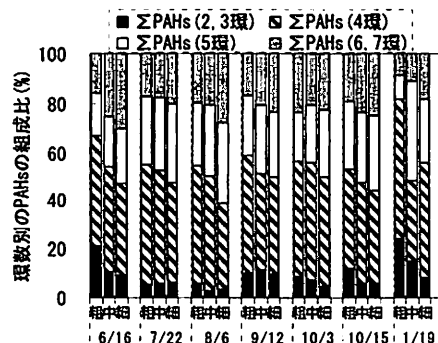


図11 環数別PAHsの組成比

子(2,3 環)の割合が高く、小さな粒径ほど高分子(4 環以上)の PAHs の割合が高い傾向が見られた。また、先行晴天日数の違いによる濃度や組成比の差異は見られなかった。

次に各粒径別の道路粉じんに含まれる NPAHs 含有量の変化を図 12 に示す。全体的に検出回数が少なく、1,8-DNP は一度も検出されなかった。他の 3 物質のうち、特に 3-NFlt の含有量が多く、粒径 $210\mu\text{m}$ 以下の全ての粉じんにおいて、 $22\sim 96.7\text{ng/g}$ であった。残りの 2 つの NPAHs は 7.4ng/g 以下であった。NPAHs 含有量は細粒径 > 中粒径 > 粗粒径の順となり、PAHs と同様に単位重量当りの比表面積が影響していることが考えられた。また、道路排水と同様に道路粉じん中の NPAHs の濃度は PAHs より 1~2 オーダー低くなった。川崎ら⁹⁾が今回とは異なる地点で行った道路粉じん中の NPAHs の調査では、3-NFlt は検出されず本研究とは異なる結果であった。NPAHs は、環境中での動態が未だ明らかにされておらず、様々な環境因子の影響を受けやすいことが考えられる。そのため NPAHs に関しては、今後も調査を続けていく必要があると考えられる。

4. 道路粉じんの雨天時河川流出

(1) 道路排水への流出割合

本調査を行った吾彦大橋において、道路粉じん中の PAHs の大和川への流出割合を算出した。吾彦大橋における調査で、道路粉じんを採取した後、初めての降雨時に道路排水を採水できたことが計 3 回あった。そのデータを用いて、道路粉じん中の PAHs の大和川への流出割合を推定した。すなわち、道路排水の TP-PAHs(ng/L)の濃度に排水量(L)を乗じ、集水面積(m^2)で除して求めた単位路面積当たりの PAHs 排出量を、単位路面積当たりの道路粉じん中の PAHs 存在量で除して、道路粉じん中の PAHs の流出割合を算出した。算出結果を図 13 に示す。

各 PAHs では Act+Ace を除いて、おおそ 1~30%の間であり、Pyr が 2.2%と低めで、BeP 以外の 5 環の PAHs

Hs が 10.1~20.0%と全体的に高めであった。先行晴天日数が長いほど流出割合が高くなる物質が大半であった。 Σ PAHs の流出割合は平均で 6.5%であった。Act+Ace が 100%を大きく上回った要因として、道路排水が路面から排水パイプを通して流出するまでに、パイプ内に付着するなどして溜まっていた Act+Ace を多量に含む汚濁物が降雨によって流出したことが考えられる。具体的には、7 月 28 日は降雨強度が最大 $16.5(\text{mm}/10\text{min})$ と激しい降雨であり、10 月 22 日は他の採水日と比べて先行晴天日数が 7 日と大きかったため、パイプ内の汚濁物が道路排水に含まれて多量に流出したと推定される。

また、実際の道路排水の排水量(L)を、降雨量(mm)に集水面積(m^2)を乗じて算出した理論上の道路排水の集水量(L)で除して、道路排水の河川流出割合を求めた。算出した結果、河川に流出する割合は 23%とごくわずかであった。この要因として、橋は緩やかなアーチ状になっているため、橋上の道路排水は排水パイプに流入するだけでなく、自動車の進行方向、すなわち橋軸方向にも流れていたと考えられる。

(2) PAHs の組成からみた流出特性

本研究で得られた調査結果より、道路排水と道路粉じんに含まれる PAHs の組成比を比較し、道路粉じん中 PAHs の河川への流出特性を調べた。降雨により道路粉じんがそのまま道路排水に含まれて流出すると推定していたため、道路粉じんと道路排水中の PAHs の組成はほぼ同じであると考えていた。しかし、図 5 と図 11 より、道路排水中の PAHs は、道路粉じんと比較して低分子の割合が大きい結果となった。この要因として、PAHs は低分子の物質の方が溶解度が高いため、低分子の PAHs が降雨により道路排水に含まれて流出しやすいことと、高分子の PAHs ほど疎水性が強いため、道路の側溝の土砂などや、塩化ビニル製の排水管に吸着したり捕捉されたりして道路排水として流出してこなかったことが推測される。その結果として、図 13 からみ道

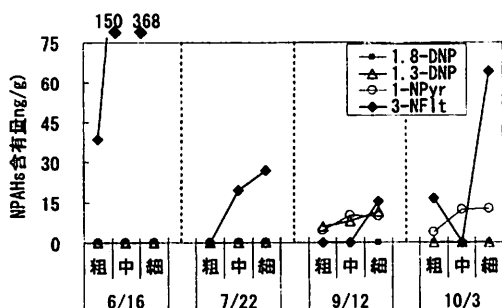


図 12 各粒径別の粉じん中の NPAHs

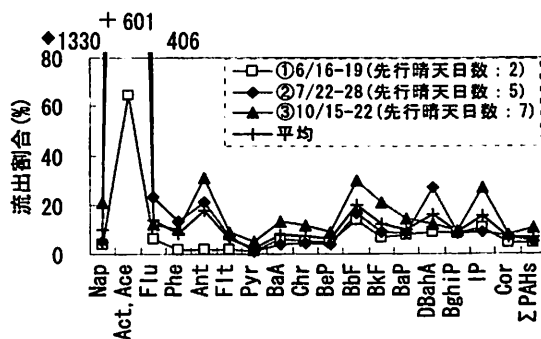


図 13 PAHs の河川流出割合

路粉じん中の全ての PAHs が道路排水として流出するわけではないことが示されている。道路排水による河川への影響を把握するためにも、この点について今後より詳細に検討する必要がある。

6. 結論

- 1) 道路排水中の Σ PAHs 濃度は $10^2 \sim 10^3$ (ng/L) オーダーであり、 COD_Mn や懸濁態成分及び各 PAHs 濃度について、最初の道路排水が必ずしも最大値になるとは限らなかった。
- 2) 降雨状況によって、より濃度が変動するのは、道路排水中の PAHs の懸濁態成分であった。
- 3) 道路排水中の NPAHs 濃度は、 $1 \sim 10^2$ (ng/L) オーダーで変化し、おおむね初期の排水中に多く含まれていた。また、1,3-DNP と 3-NFlt が比較的高濃度であった。
- 4) 道路粉じん中の Σ PAHs 含有量 (ng/g) と存在量 (ng/m²) は、 $10 \sim 10^3$ の 3 オーダーといずれも広範囲であり、粒径が小さい粉じんほど高濃度である傾向が見られた。
- 5) 大きな粒径ほど低分子の割合が高く、小さな粒径ほど高分子の PAHs の割合が高い傾向が見られた。また先行晴天日数の違いによる濃度組成比の差異は見られなかった。
- 6) 道路粉じん中の NPAHs は、全体的に検出回数が少なく、1,8-DNP は一度も検出されなかった。他の 3 物質では $1 \sim 10$ (ng/g) オーダーであり、特に 3-NFlt の含有量が多かった。
- 7) 道路粉じん中 PAHs の河川への流出割合は、各 PAHs では Act+Ace を除いておおそ 1~30% の間であり、 Σ PAHs では 6.5% であった。また、道路排水の流出

割合は 2.3% となった。道路排水の多くが河川に流入すると PAHs や NPAHs の負荷が大きくなることが推定された。

- 8) 道路粉じん中 PAHs が降雨により全て道路排水に含まれて流出するわけではなく、道路粉じんと道路排水で PAHs の組成比が変化することがわかった。

参考文献

- 1) IARC(International Agency for Research on Cancer) : IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, <http://monographs.iarc.fr>
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 (解説編), pp.746-750, 2001
- 3) 久松由東：大気環境中におけるニトロアレーンの生成とその変異原性, 環境変異原研究 Vol.21, pp.141-145, 1999
- 4) 気象庁 HP：気象統計情報, 過去の気象データ検索, 大阪 <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>
- 5) 伊藤祐一ら：大和川における多環芳香族炭化水素類の流下特性, 環境工学論文 Vol.44, pp.383-390, 2007
- 6) 尾崎則篤ら：広島湾流入域を対象とした NPAHs の発生・大気への拡散・水域への沈降の物質収支～PAHs の動態との比較検討～, 環境工学フォーラム講演集 Vol.44, pp.176-178, 2007
- 7) 酒井茂克ら：大気浮遊粉じん中 PAH, NPAH 濃度の地点別・季節別プロファイル, 大気環境学会年会講演会要旨集, Vol.41, p.530, 2000
- 8) 川崎太也ら：道路堆積粉じんに含まれる多環芳香族炭化水素類やニトロアレーンと交通量との関係, 環境工学フォーラム講演集 Vol.45, pp.136-138, 2008

(2009.5.22 受付)

Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes in road sediments and drainage and their discharge in a nearby river

Takaya KAWASAKI¹, Yuichi ITO¹, Katsuto KOBAYASHI¹, Satoshi MIZUTANI¹
and Yoshinori KANJO¹

¹Graduate School of Engineering, Osaka City University

18 kinds of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and 4 kinds of nitroarenes (NPAHs) contents in road drainage and sediments on Abiko bridge, which spans the Yamato River in Osaka prefecture, were surveyed. The results show that the total content of 18 PAHs in road drainage and sediments ranged from 0.5 to 9.1 μ g/L and from 1.2 to 3.6 μ g/g, respectively. On the other hand, total NPAHs content were less than 0.7 μ g/L and 0.1 μ g/g, respectively. In Comparison with the PAHs content in road drainage, only 6.5% of PAHs in road sediments were discharged into Yamato River. Moreover, the PAHs compositions in road sediments were different from those in road drainage.