

## B-9 降水中の多環芳香族炭化水素および基礎的水質成分の季節変動特性

富山県立大学短期大学部環境工学科 奥川 光治

## 1. はじめに

降水は大気汚染物質の水環境への流入経路であり、種々の物質を含んでいる。中でも有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性があり、人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油や石炭の燃焼に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水から検出される物質である。しかも、その一部は発ガン性や内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしている。

著者らはここ数年、水環境における有機微量汚染物質の動態を解明する一環として、降水の変異原性や降水中のPAHsについて、時間変化、季節変化や地域変動を解明してきた。本報では、降水中の4環ならびに5環のPAHsおよび基礎的水質成分の季節変動特性を明らかにし、その影響要因を解析する。

## 2. 調査・分析方法

調査は1993年12月から1999年11月まで19回実施した。調査地点は富山県射水郡小杉町の住宅団地内にある富山県立大学の2階建て建物の屋上である。小杉町は富山市と高岡市の間にあたり都市近郊の地域である。降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールまたは90cm×60cmのステンレス板から製作した採取装置を使用した。採取場所にはビニールシートを敷き、雨滴の跳ね返りによる堆積物の混入を防いだ。

分析項目はpH、電気伝導率(EC)、懸濁性物質(SS)、紫外外部吸光度( $E_{260}$ )、化学的酸素要求量( $COD_{Cr}$ )、各種陰イオン・陽イオン、PAHs等である。PAHsの分析ではグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製、GB140)で濾過して分画した溶存態(Sol)ならびに懸濁態(Part)のサンプルについて、前処理をしたのち分析を行った。すなわち、溶存態サンプルはSep-Pak Plus CSP800(Waters製)を用いた固相抽出を、また、グラスファイバーフィルター上の懸濁態サンプルはジクロロメタンによりソックスレー抽出を行った(奥川, 2000)。PAHsはGC/MS-SIM法により4環のFluorantheneとPyreneを分析した。また、HPLC(蛍光光度法)により5環のBenzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benz[e]acephenanthrylene(Benzo[b]fluoranthene)を分析した。以下、Fl, Py, BaP, BeP, BeAPと略記する。また、溶存態、懸濁態、総量をそれぞれS-, P-, T-で示す。なお、HPLCによる分析は96年6月以降のサンプルについて行なった。

## 3. 調査結果および考察

## 3. 1 基礎的水質成分

基礎的水質成分の中で明瞭な季節変動を示すのは海塩粒子に由来する無機イオン類であり、冬型の気圧配置となり季節風が強まると降水中の濃度が高くなった。とくに、 $Cl^-$ 、 $Na^+$ はその傾向が顕著であった。しかし、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ の季節変動は不明瞭であった。これは無機態窒素が都市活動の影響を受けやすい(奥川, 2000)ことが原因と考えられる。イオン総量の指標であるECも冬季に高くなる傾向を示したが、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ などの影響のため、 $Cl^-$ 、 $Na^+$ ほど顕著な季節変動は認められなかった。 $COD_{Cr}$ の季節変動は不明瞭であったが、 $E_{260}$ は冬季に高くなる傾向を示した。 $E_{260}$ は不飽和結合を有する溶存態の有機物の指標であり、興味深い。SSの季節変動は不明瞭であった。これは風の影響により土砂等の微粒子が降水中に取り込まれるためと思われる。Table 1に19回の調査データから求めた基礎的水質成分の統計量を示した。ここで、夏季と冬季は各調査日の最低気温に注目して区分した。すなわち、暖房を使用し始める時期がおおよそ日最低気温10℃に対応しているので、日最低気温が10℃以上を夏季、10℃未満を冬季とした。変動係数(=標準偏差/平均)に着

目してみると、変動係数 $\geq 0.9$ を示すのは冬高夏低の季節変動が認められる $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{E}_{260}$ および風の影響を受けやすいSS、PCOD<sub>Cr</sub>であった。

19回の調査において採取した降水量は2~85mmと変動が大きかった。とくに98年8月をはじめ夏季の降水量が多く、希釈効果により濃度が低くなり、冬高夏低の季節変動を示している可能性がある。また、データの詳細に見ると、冬季の96年12月、98年1月の $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 濃度が低い。この2回の調査時の降水量はともに41mmと多いため、低濃度となった可能性がある。そこで降水量の多少による濃度への影響を補正するため、降水量が20mmとして濃度を補正した。具体的には、例えば降水量41mmの場合、濃度 $\times 41/20$ で補正濃度を求めた。Fig. 1はこのようにして求めた補正濃度の季節変動を示したものである。冬高夏低の傾向がより明瞭に認められる。Table 1には補正濃度に関して算出した冬季平均/夏季平均の比も示した。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ ではこの比が約17、次いで $\text{E}_{260}$ が3.4、 $\text{K}^+$ が2.6、ECが1.7、 $\text{SO}_4^{2-}$ が1.4となっている。

3. 2 多環芳香族炭化水素

Table 2にPAHs濃度の統計量を示した。Table中のS/Tは総量に占める溶存態の比率である。いずれのPAHsも総量でng/L以下から数百ng/Lのオーダーまで大きく変動しており、溶存態、懸濁態、総量とも変動係数は1.0以上であった。冬季平均は夏季平均より4~13倍の値を示した。S/T比は4環のFl、Pyでは平均で0.47、0.45であるのに対し、5環のBeP、BaPでは0.05~0.1であり、水溶解度を反映していた。S/T比の冬季平均/夏季平均の値は1.38~1.95であったが、詳細に検討すると冬高夏低の季節変動は認められなかった。Fi

g. 2は前節と同様に降水量による補正をしたFl濃度の季節変動である。他のPAHsとともに冬高夏低の傾向が明瞭に認められた。このように冬高夏低の季節変動が認められるのは、冬季における石油など暖房用の燃料消費量の増加、夏季におけるPAHsの光分解などが原因と考えられる。Table 2には補

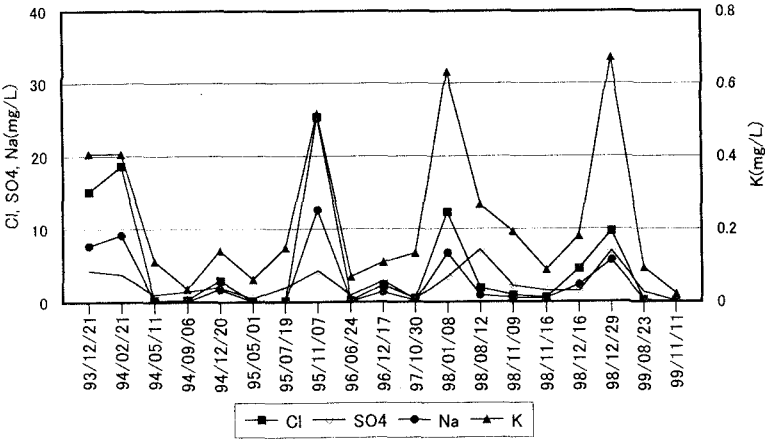


Fig. 1 降水中の無機イオン(小杉).  
降水量20mmとして濃度を補正.

Table 1 降水中の基礎的水質成分の統計量(小杉, 1993/12-1999/11).

| 項目      | 単位     | 平均    | 最大    | 最小     | 標準偏差  | 変動係数  | 夏季平均   | 冬季平均  | 冬/夏 *1 | 冬/夏 *2 |
|---------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| EC      | μ S/cm | 44.1  | 142   | 3.77   | 39.6  | 0.896 | 21.0   | 57.7  | 2.75   | 1.73   |
| SS      | mg/L   | 2.96  | 17.4  | 0.240  | 4.31  | 1.457 | 2.37   | 3.30  | 1.39   | 0.98   |
| E260    |        | 0.099 | 0.290 | 0.002  | 0.092 | 0.929 | 0.031  | 0.139 | 4.45   | 3.40   |
| TCOD-Cr | mg/L   | 7.5   | 19.0  | 2.1    | 3.7   | 0.497 | 6.7    | 7.9   | 1.18   | 0.57   |
| SCOD-Cr | mg/L   | 5.7   | 14.2  | 0.4    | 3.2   | 0.557 | 4.5    | 6.4   | 1.42   | 0.60   |
| PCOD-Cr | mg/L   | 1.8   | 5.8   | 0.0    | 1.7   | 0.965 | 2.2    | 1.5   | 0.71   | 0.45   |
| NH4     | μ gN/L | 380   | 1322  | 76.7   | 309   | 0.815 | 261    | 449   | 1.72   | 0.72   |
| NO3     | μ gN/L | 332   | 1224  | 59.7   | 293   | 0.882 | 304    | 349   | 1.15   | 0.67   |
| Cl      | mg/L   | 6.69  | 30.4  | 0.0702 | 10.0  | 1.493 | 0.332  | 10.4  | 31.32  | 16.79  |
| SO4     | mg/L   | 3.05  | 10.1  | 0.323  | 2.34  | 0.770 | 1.56   | 3.91  | 2.50   | 1.36   |
| Na      | mg/L   | 3.45  | 15.9  | 0.0303 | 5.03  | 1.460 | 0.177  | 5.36  | 30.28  | 16.95  |
| K       | mg/L   | 0.338 | 1.34  | 0.0239 | 0.371 | 1.100 | 0.0987 | 0.477 | 4.83   | 2.58   |

(注) 冬/夏 \*1: 冬季平均/夏季平均, 冬/夏 \*2: 降水量20mmとして補正した濃度から算出した冬季平均/夏季平均.

正濃度に関して算出した冬季平均／夏季平均の比も示した．4環のPAHsでは溶存態の方が懸濁態よりもこの比が大きいのにに対し，5環のPAHsでは逆に懸濁態の方が溶存態よりもこの比が大きくなった．この差異には4環と5環のPAHsの蒸気圧，水溶解度などが関与していると思われる．

#### 4. おわりに

1993年12月から1999年11月まで19回の調査結果から，降水中の4環ならびに5環のPAHsおよび基礎的水質成分の季節変動特性を解明した．得られた結論は次のとおりである．(1)Cl<sup>-</sup>，Na<sup>+</sup>，E<sub>260</sub>などで冬高夏低の季節変動が認められた．(2)COD<sub>Cr</sub>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，SSの季節変動は不明瞭であった．(3)4環ならびに5環のPAHsは総量でng/L以下から数百ng/Lのオーダーまで大きく変動したが，溶存態，懸濁態，総量とも冬高夏低の季節変動が認められた．(4)降水量の多少による濃度への影響を補正したところ，季節変動がより明瞭に認められた．(5)冬季平均／夏季平均の比は4環のPAHsでは溶存態の方が懸濁態よりも大きいのにに対し，5環のPAHsでは逆に懸濁態の方が溶存態よりもこの比が大きくなった．(6)総量に占める溶存態の比率は4環のPAHsでは平均0.45～0.47であるのに対し，5環のPAHsでは0.05～0.1であった．

#### 5. 参考文献

奥川光治(2000)環境衛生工学研究，Vol.14，No.3，pp.208～213．

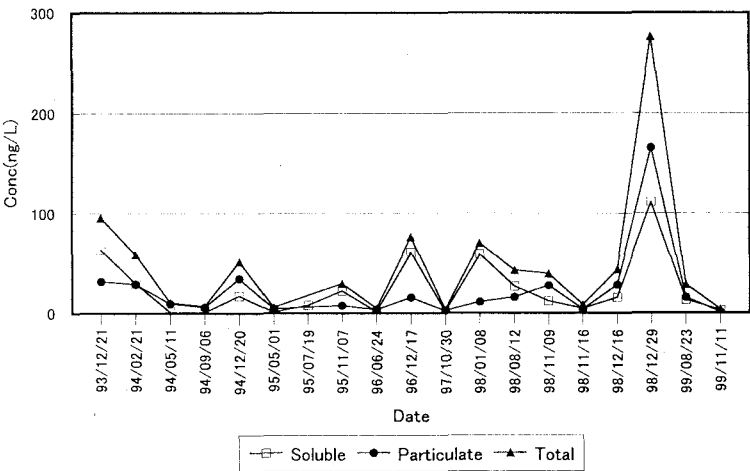


Fig. 2 降水中のFluoranthene濃度(小杉).  
降水量20mmとして濃度を補正.

Table 2 降水中PAH濃度の統計量(小杉).

| 項目        | 平均    | 最大    | 最小    | 標準偏差  | 変動係数  | 夏季平均  | 冬季平均  | 冬/夏 *1 | 冬/夏 *2 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| S-Fl      | 25.7  | 103   | 0.475 | 28.0  | 1.09  | 4.66  | 37.9  | 8.14   | 4.41   |
| P-Fl      | 34.4  | 189   | 1.18  | 48.6  | 1.41  | 10.9  | 46.2  | 4.24   | 3.26   |
| T-Fl      | 61.3  | 292   | 1.66  | 74.8  | 1.22  | 15.7  | 84.1  | 5.34   | 3.79   |
| S/T(Fl)   | 0.471 | 0.840 | 0.116 | 0.229 | 0.486 | 0.306 | 0.554 | 1.81   | 1.81   |
| S-Py      | 25.4  | 142   | 0.261 | 43.1  | 1.69  | 4.73  | 37.5  | 7.93   | 6.52   |
| P-Py      | 24.3  | 122   | 0.546 | 32.3  | 1.33  | 7.88  | 32.6  | 4.13   | 3.17   |
| T-Py      | 51.1  | 176   | 0.807 | 62.4  | 1.22  | 13.2  | 70.1  | 5.32   | 4.48   |
| S/T(Py)   | 0.453 | 0.844 | 0.055 | 0.233 | 0.515 | 0.361 | 0.499 | 1.38   | 1.38   |
| S-BeP     | 1.73  | 7.44  | 0.090 | 2.24  | 1.30  | 0.285 | 2.09  | 7.32   | 1.30   |
| P-BeP     | 43.9  | 243   | 0.489 | 76.8  | 1.75  | 4.49  | 58.7  | 13.1   | 4.65   |
| T-BeP     | 50.0  | 251   | 1.68  | 81.7  | 1.63  | 6.78  | 60.8  | 8.98   | 3.13   |
| S/T(BeP)  | 0.099 | 0.451 | 0.024 | 0.131 | 1.32  | 0.066 | 0.107 | 1.61   | 1.61   |
| S-BeAP    | 1.73  | 8.90  | 0.001 | 2.63  | 1.52  | 0.292 | 2.27  | 7.79   | 1.94   |
| P-BeAP    | 45.6  | 267   | 0.545 | 81.0  | 1.78  | 6.18  | 60.4  | 9.77   | 3.21   |
| T-BeAP    | 47.3  | 276   | 0.546 | 83.7  | 1.77  | 6.47  | 62.7  | 9.68   | 3.12   |
| S/T(BeAP) | 0.069 | 0.233 | 0.002 | 0.069 | 1.00  | 0.041 | 0.079 | 1.95   | 1.95   |
| S-BaP     | 0.502 | 2.07  | 0.004 | 0.611 | 1.22  | 0.108 | 0.649 | 5.98   | 1.35   |
| P-BaP     | 18.1  | 92.8  | 0.363 | 28.4  | 1.57  | 3.09  | 23.7  | 7.68   | 2.68   |
| T-BaP     | 18.6  | 94.9  | 0.366 | 29.0  | 1.56  | 3.20  | 24.4  | 7.62   | 2.61   |
| S/T(BaP)  | 0.046 | 0.139 | 0.010 | 0.038 | 0.812 | 0.034 | 0.051 | 1.47   | 1.47   |

(注)Fl, Py: 1993/12-1999/11; BeP, BeAP, BaP: 1996/6-1999/11; 単位:ng/L.  
冬/夏 \*1: 冬季平均/夏季平均, 冬/夏 \*2: 降水量20mmとして補正した濃度から算出した冬季平均/夏季平均.