

B-51 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～

○尾崎 則篤^{1*}・竹本 宣也¹・金田一 智規¹

¹広島大学大学院工学研究科 (〒739-8527広島県東広島市鏡山1-4-1)

* E-mail: ojaki@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

現在、湖沼や湾などの水環境ではノンポイントソースからの様々な有害化学物質による水質汚染が問題視されている。それらのうち、多環芳香族炭化水素類(PAHs)とニトロ化PAHs(NPAHs)は発がん性、変異原性を有するものも多くその環境影響が懸念されている。PAHsの環境動態に関しては多くの測定・解析事例があるがNPAHsに関しては、特に水環境に関しては必ずしも測定は多くない。本研究は広島湾・湾域をフィールドとし大気中のPM(粒子状物質)態および広島湾底質中NPAHs濃度・含有量を測定し、その移行機序を検討した。その際併せて、想定される主要な発生源(ディーゼル、ガソリン、アスファルト、タイヤ)中の含有量の測定を行い「発生源→大気中PM→底質」というパスを想定し動態を検討した。検討に際しては、特に筆者らが従来より集約的に動態を検討しているPAHsの動態と比較することに重点をおいた。

2. 調査・分析方法

(1) 調査方法

発生源: ディーゼル排気粒子(HIACE, 1991 年式), ガソリン排気粒子(FTO, 1994 年式)はテールパイプから 30cm 離れたところにハイボリュームエアサンプラー(柴田科学社製 HVS-500-5)を設置, アイドリング状態でエンジンを回転させ(2000rpm)小径粉塵(粒径 0.6 μ m~7 μ m)と大径粉塵(7 μ m 以上)に分けて捕集した。吸引量は 500L min⁻¹とした(以下同様)。アスファルト磨耗粉塵はアスファルトを砕いて 2mm のふるいを通過したものを測定した。タイヤ磨耗粉塵はタイヤを削り取り細かく刻んだものを測定した。

大気粉塵: 大気浮遊粉塵(PM)は同様にハイボリュームエアサンプラーを用いて 24 時間捕集した。大径粉塵の

NPAHs はすべて検出下限以下であったため、以降の結果に示している値は小径粉塵のものである。サンプルの捕集は広島大学キャンパス(東広島市内)工学部建物(8 階)屋上とした。再近傍の幹線道路から 300m 程度離れており道路交通由来の直接的な影響はないバックグラウンド地域と考えた。期間は夏期(2006/07/10~08/30; n=12)と冬期(2006/11/20~12/20; n=26)に行った。

底質: 底質はコアサンプラー(ϕ 11cm×50cm)を用いて採取した。サンプリングは2004年夏に広島湾の3地点(後述の Fig.1)で採取した。

(2) 分析方法

PAHs, NPAHsの分析はHPLC/蛍光検出器(島津製作所製)を用いた。ベンゼンとエタノールの混合液(3:1)で抽出を行いN₂ガスを吹き付けて乾固させエタノールに溶解させた。その溶液に水流化ナトリウム水溶液を加えて加熱することによりNPAHsを蛍光特性を持ったアミノ化PAHsに還元し、それを検液とした。分析対象とした物質とその略称、分子量をTable 1に示す。

Table 1. List of NPAHs

	name	abbrev.
NPAHs	9-nitroanthracene	9-NAnt
	1-nitropyrene	1-NP
	1,3-dinitropyrene	1,3-DNP
	1,6-dinitropyrene	1,6-DNP
	1,8-dinitropyrene	1,8-DNP
	2-nitrofluoranthene	2-NFlt
	3-nitrofluoranthene	3-NFlt
	6-nitrochrysene	6-NChr
PAHs	phenanthrene	Phe
	pyrene	Pyr
	fluoranthene	Flt

3. 結果と考察

(1) 発生源, 大気粉塵, 広島湾の底質の含有量

発生源の含有量をTable 2に示す(検出下限以下の物質

については捕集粉塵量から含有量に換算し「<検出下限値」として示した)。PAHsについてはこれまでも筆者ら¹⁾は同様に分析してきたがそれらと比較して1オーダー程度の範囲で一致していた。ただしこれらの含量はタイヤをのぞいては捕集条件によるばらつきが一般に大きい。すなわちディーゼル、ガソリンについてはエンジンの状態や運転条件に、アスファルトについては破砕や骨材の混入により値がばらつくと考えらるべきである。一方そのばらつきにもかかわらず含有量のパターンは比較的一致しているものと考えている(少なくとも安定的に検出されるPyr, Pheなど主要な物質に関しては一桁程度の範囲で安定しているであろう)。そういう認識をふまえ発生源ごとに特徴を見ると、ディーゼル中のNPAHsの含有量が、絶対量としても、またPAHsと比較しても値が高い。ガソリン、タイヤ、アスファルトはいずれも値は低く、全体としてディーゼルの含量が突出している。

夏期と冬期の大気浮遊粉塵の含有量をTable 3に示す。全体的な傾向としてPAHs, NPAHsともに夏の値が低く冬の値が高いことが共通している。

Table 4に3箇所の広島湾底質(Fig. 1)の表層~30cm深さ相当のNPAHsとPAHsの測定結果を示す(なおSt. 1はすべての測定でNPAHsは未検出であったため値を示していない)。場所によって堆積年代は異なるが、おおむね最近30~50年²⁾に相当する。大気浮遊粉塵の含有量と比較すると、値そのものは相当低く、せいぜい数%からそれ以下程度である。いっぽうプロファイルは類似しており、たとえばPyr に対する1-NPの比率を見てみると大気中では夏期は1.6%、冬期は1.1%、底質ではSt. 2は2.5%、St. 3では1.7%とそれぞれ近い値であり、大気中の粉塵が雨天時流出等でそのまま土砂に希釈される形で移行していることをうかがわせる。一方St. 1は検出下限から比率を推定すると<0.5%となり、大気粉塵と比較すると明らかにプロファイルも異なる。St. 1はPAHsも含んだ含有量が全体的に低くPAHs, NPAHsを含む物質の流入の比率が低いことを意味しているが、それだけではなく(N)PAHs自体の起源も異なっていることを示唆している。

Table 2. NPAHs contents of emission sources

(ng g ⁻¹)	Diesel	Gasoline	Tyre	Asphalt
NPAHs				
9-NAnt	2468	<29	1706	8.58
1-NP	27660	129	5117	<0.03
1,3-DNP	144	<8	<1	<0.70
1,6-DNP	155	<8	<1	<0.70
1,8-DNP	128	<10	<2	<1.00
2-NFlt	195	<21	<3	<2.00
3-NFlt	3154	<23	<3	<2.10
6-NChr	<12	<17	<2	<1.60
PAHs				
Phe	17180	1074	58169	9.16
Pyr	48016	5905	34379	9.14
Flt	26688	1108	16881	5.51

Table 3. Nitro-PAHs contents of atmospheric FPM

(ng g ⁻¹)	Summer (06/07/10~08/30) n=12		Winter (06/11/20~12/20) n=26	
	Range	Average	Range	Average
Nitro-PAHs				
9-NAnt	udl~509	387*	381~1898	1253
1-NP	15~85	43	54~254	136
1,3-DNP	udl	<4	udl	<7
1,6-DNP	udl	<4	udl	<7
1,8-DNP	udl	<5	udl	<9
2-NFlt	udl~966	552*	265~1376	1093
3-NFlt	udl~402	71*	26~100	86
6-NChr	udl	<8	udl	<15
PAHs				
Phe	435~4424	1204	1397~20104	10034
Pyr	1156~7709	2680	2102~29568	12272
Flt	706~8008	2238	2557~33154	16030
PM conc. (μg m ⁻³)	14~58	30	16~69	38

udl: under detection limit; *: udl values were supposed to be zero for averaging the values.

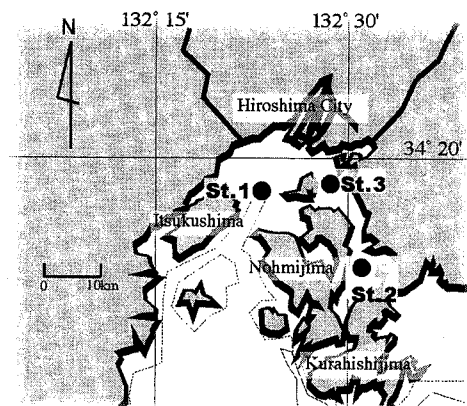


Fig. 1. Sediment sampling points

Table 4. NPAHs contents of sea sediments

(ng g ⁻¹)	St. 2 0~28cm n=7		St. 3 0~32cm n=4	
	Range	Average	Range	Average
NPAHs				
9-NAnt	udl	<0.31	udl	<0.34
1-NP	udl~7.1	2.58*	0.84~2.19	1.45
1,3-DNP	udl	<0.07	udl	<0.07
1,6-DNP	udl	<0.07	udl	<0.07
1,8-DNP	udl	<0.07	udl	<0.07
2-NFlt	20~33	25.7	18~39	25.1
3-NFlt	0.32~1.26	0.57	0.32~0.88	0.55
6-NChr	udl	<0.12	udl	<0.12
PAHs				
Phe	22~55	39	59~66	61
Pyr	65~141	110	76~94	86
Flt	57~133	96	69~86	77

udl: under detection limit; *: udl values were supposed to be zero for averaging the values; St. 1 value is not shown because all NPAHs values were udl (<0.36ng g⁻¹).

(2) 発生から堆積までの物質収支

広島湾流入域(太田川流域と等しいとした; 面積1,710km², 人口 98 万人, 人口密度 570 人)より自動車交通を起源として発生する NPAHs の発生量と, 広島湾内

底質への堆積量をそれぞれ推算して負荷量を比較した。広島湾流入域における PAHs の自動車交通起源の発生量については筆者ら¹⁾によって大気拡散シミュレーションソフトの ADMER を用いた推計が行われている。この推計をもとに NPAHs の自動車交通起源の発生量を推計した。PAHs も NPAHs も同様に粉塵に付着していると、用いた PAHs の発生源単位を NPAHs に置き換えて NPAHs の発生量を得た (Table 5; 1-NP のみ抜粋)。堆積量は広島湾底質の年間堆積深さ²⁾に各代表地点の含有量とエリア面積を掛け合わせて推算した。

Table 5. Estimated 1-NP emission factors of vehicle transportation

		Tail pipe	Tyre	Asphalt
		(ng km ⁻¹ vh ⁻¹)		
1-NP	GPV	2.9	0.5	-
	DPV	278	1.1	-
	DFV(S,M)	210	1.1	-
	DFV(L)	1052	1.6	-

GPV: gasoline passenger vehicle, DPV: diesel passenger vehicle, DFV: diesel freight vehicle, S, M, L: small, middle, large, -: not applicable due to under detection limit by Table 2.

NPAHs について、いずれの環境場でも検出頻度が比較的高かった 1-NP, 2-NFlt, 3-NFlt と、3PAHs の年間の自動車交通起源の発生量と広島湾底質への堆積量を Figs. 2, 3 に示す。堆積量を発生量と比較すると NPAHs は 2-NFlt 以外ではおおよそ一致しているが、いっぽう PAHs は堆積量が発生量よりはるかに大きい。これは筆者ら¹⁾による PAHs を対象とした解析によりすでに得られていた傾向に一致する。

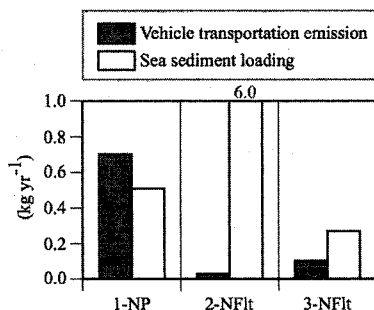


Fig. 2. Vehicle transportation emission and sea sediment loading of 4NPAHs in Hiroshima bay watershed area

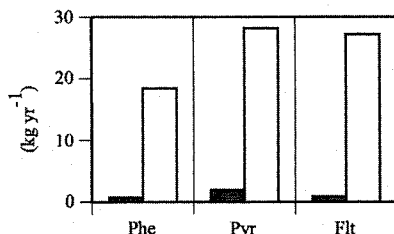


Fig. 3. Vehicle transportation emission and sea sediment loading of 3PAHs in Hiroshima bay watershed area

発生量と堆積量に差には以下の理由が考えられる：

- ①発生源として自動車交通由来以外のものがある
- ②発生源の排出係数が低く見積もられている

NPAHs では特にディーゼル車が主たる発生源と考えられている 1-NP において収支が一致しており、これより PAHs も排出係数を低く見積もった②というよりは PAHs に関してはほかの発生源がある①と考えた方が合理的ではないか。一方 2-NFlt は発生<<堆積であるが、これは 2-NFlt が大気環境中で反応生成しているためと考えられる³⁾。

(3) PAHs とあわせた物質収支の検討

前節のようにもし PAHs は道路交通以外の寄与が大きいとしたら他の観測や計算でどのような傾向が得られるはずであろうか。ひとつは AIST-ADMER のような大気拡散シミュレーションに対して本研究の自動車交通原単位を代入すれば、大気濃度は計算値<<実測値となるはずである。そこで AIST-ADMER で大気濃度を計算したところ、計算値<<実測値(1:100 程度)となり矛盾しない傾向が得られた。続いてディーゼル排出の多い幹線道路近傍で測定することを考えた。ディーゼルの影響が大きい地点であれば 1-NP が高濃度になるような結果が得られるはずと考えたためである。そこで過去にも調査⁴⁾をおこなったことのある東広島市内郊外の幹線道路(国道2号線；道路交通量2~3万台/日；平日は半分以上がディーゼル車と考えられる)の道路近傍4m で粒子状物質を24時間採取した(測定は2007/01/29~30)。Table 6 に結果を示す。特に 1-NP の値が高く上記の仮説を支持するものであった。

以上より一部説明が困難な成分もあるものの、全般的には前述の推定を支持できる傾向が得られた。これらの計算、実測ともに限られた結果であるので今後観測を重ねるなどして検討を深めていきたいと考えている。

Table 6. Nitro-PAHs contents of on-road measurement

(ng g ⁻¹)			
NPAHs		PAHs	
9-NAnt	1333	Phe	7755
1-NP	678	Pyr	8187
1,3-DNP	31	Flt	5947
1,6-DNP	13		
1,8-DNP	20	PM conc.	24.8
2-NFlt	1028	(μg m ⁻³)	
3-NFlt	18		
6-NChr	udl		

udl: under detection limit

参考文献

- 1) Ozaki et al.: Proc. of 10th Intl. Conf. Diffuse/Nonpoint Pollution and Watershed Management in Istanbul 2006.
- 2) 星ら：第 41 回水環境学会年会講演集, 584, 2007.
- 3) Bamford et al.: Atmospheric Environment, 37, 2077-2091, 2003.
- 4) Ozaki et al.: Wat. Sci. Technol., 53(2), 215-224, 2006.