

B-41 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

○川崎 太也¹・貫上 佳則^{1*}・水谷 聡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

1. はじめに

近年、都市域において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) が周辺の環境に排出されていることが解明されつつある。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が、環境中での実態は未だ明らかにされていないことが多い。これらの物質の発生源のひとつに、ガソリン排ガス車やディーゼル排ガス車があり、道路近傍における粉じん中の PAHs や NPAHs の濃度に大きく影響を与えていると考えられる。しかし、タイヤ片や自動車排ガスなどについての発生源解析の研究¹⁾は行われているものの、道路粉じん中の含有量やその交通量との関係についてはあまり知られていない。

そのため、本研究では、道路堆積粉じんに含まれる PAHs と NPAHs の濃度を定量し、それらの濃度と交通量との関係を明らかにすることを目的とした。本研究で対象とした PAHs 16 物質と NPAHs 4 物質を表 1 に示す。

表 1 測定対象とした PAHs と NPAHs

物質名	略称	物質名	略称
Naphthalene	Nap	Benzo[a]anthracene	BaA
Acenaphthene	Ace	Chrycene	Chr
Acenaphthylene	Act	Benzo[b]fluoranthene	BbF
Fluorene	Flu	Benzo[k]fluoranthene	BkF
Phenanthrene	Phe	Benzo[a]pyrene	BaP
Anthracene	Ant	Dibenzo[a,h]anthracene	DBaA
Fluoranthene	Flt	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP
Pyrene	Pyr	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP
1-Nitropyrene	1-NP	1,3-Dinitropyrene	1,3-DNP
3-Nitrofluoranthene	3-NFlt	1,8-Dinitropyrene	1,8-DNP

2. 道路粉じん中の PAHs, NPAHs の分析方法

(1) 前処理方法の検討

本研究では、高速液体クロマトグラフ分光蛍光検出器(HPLC/FLD, SHIMADZU 社製)を用いて道路粉じん中の PAHs, NPAHs を分析したが、まず最初に前処理方法について検討した。

NPAHs を HPLC/FLD を用いて分析するためには、NPAHs を還元してアミノ化し、蛍光特性を持つアミノ化 PAHs(以下, APAHs)にする必要がある。APAHs への還元には、水酸化ナトリウム(NaSH, Wako 社製)を用いたが、必要な NaSH 水溶液の量を調べるため、以下のような予備実験を行った。

まず、エタノール 4mL に 1-NP の標準物質を 5ng 溶かした溶液を、7%NaSH 水溶液 1mL を用いて、90℃で 90 分間加熱還元を行った。その結果、還元率は 2%と非常に低い値になった。そこで、NaSH 水溶液の濃度と加熱時間を増やすことで改善されるのではないかと考えた。実験条件と結果を表 2 に示す。

予備実験の結果として、20%NaSH 水溶液 1mL を用いて 90℃、150 分間加熱還元を行う条件で最も還元率が高くなり、その値は 90%となった。同じ条件で 3-NFlt の還元率を測定したところ、還元率は 84%となった。よって道路粉じんの分析にも、この還元条件を用いることとした。

表 2 1-NP の還元率測定の実験条件と結果

NaSH濃度(%)	加熱時間(分)	加熱温度(℃)	還元率(%)
7	90	90	2
12	90	90	11
12	150	90	43
20	90	90	89
20	150	90	90

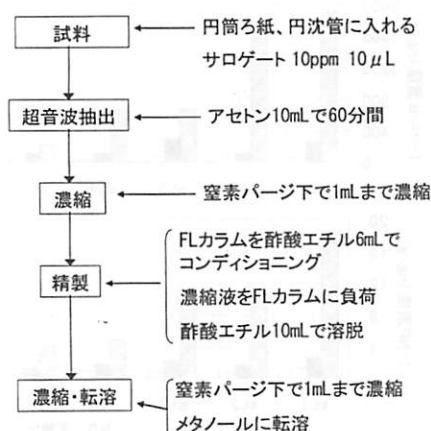


図1 PAHs分析のための試料の前処理方法

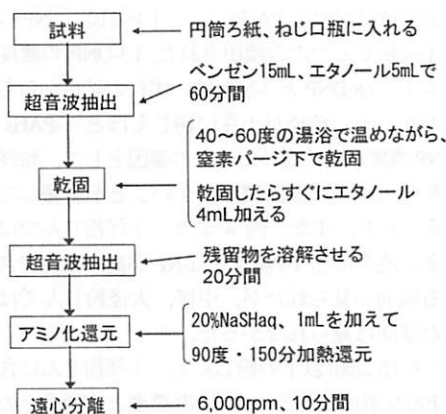


図2 NPAHs分析のための試料の前処理方法

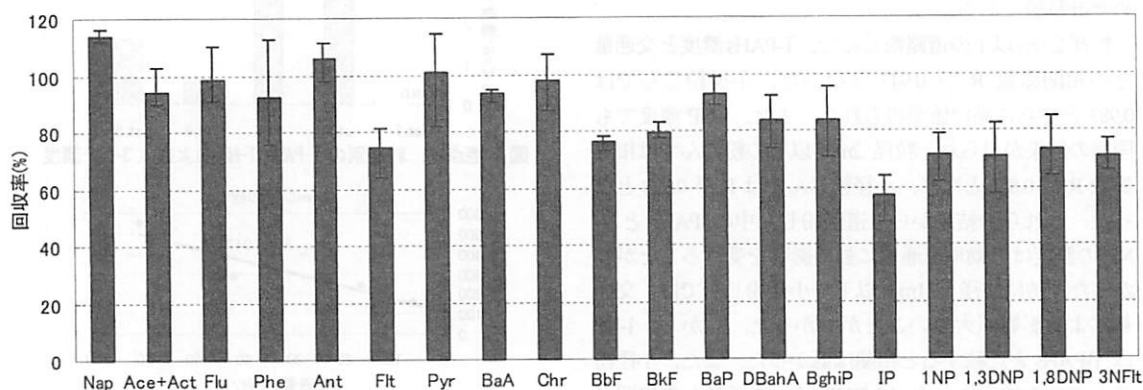


図3 各物質の平均回収率

1,3-DNP と 1,8-DNP については、アミノ化物の標準物質が手に入らなかったため、還元率の測定はできなかった。また、これらの物質の検量線は 1,3-DNP と 1,8-DNP を前述した条件で加熱還元してアミノ化したものをアミノ化物の標準物質とした。

以上の結果と文献²³⁾を参考にして確立した PAHs と NPAHs の前処理方法を図 1, 2 に示す。さらに、これらの前処理方法を用いて分析を行った際の各物質の回収率を図 3 に示す。IP を除く 15 物質の PAHs および 4 物質の NPAHs は 70% 以上の回収率が得られた。

(2) 道路粉じんの調査方法と分析方法

道路粉じんのサンプリングは、2007 年 12 月 20 日に行った。サンプリング器具として、ちりとりとほうきを用いた。サンプリング地点は、大阪府下の交通量が異なる 5 地点で行った。調査日時の概要と、サンプリング地点を表 3 に示す。サンプリングした粉じんはふるいにかける、粒径 2.00~0.84mm, 0.84~0.21mm および 0.21mm 以下の 3 種類に分け、それらをそれぞれ大径粉

表 3 調査日時の概要とサンプリング地点

調査日時	天気	先行晴天日数(日)*		
H19年12月20日	晴れ	1mm	5mm	10mm
13～15時		7	17	17
	サンプリング地点		交通量(台/日)	
st.1	国道26号線 石才町		60,900	
st.2	大阪市住吉区吾孫子大橋		42,200	
st.3	岸和田牛滝山貝塚線(新) 三ツ松		16,800	
st.4	岸和田牛滝山貝塚線 三ツ松		6,300	
st.5	貝塚市水間公園内道路			

* 1日の総降水量がそれぞれ1mm, 5mm, 10mm以上あった日から調査日までの日数

じん、中径粉じん、小径粉じんと定義した。また、2mm のふるいを通過しなかったものは使用しなかった。なお、図 1 の前処理を施した試料を HPLC/FLD で分析する際、Ace と Act はピークを分離することができなかったため、それら 2 つの物質の合計値を求めることとした。

3. 分析結果と考察

地点別、粒径別の全 PAHs(以下、T-PAHs)、1-NP の濃度と、小径粉じんでのみ検出された 1,3-DNP の濃度を図 4 に示す。1,8-DNP と 3-NFIt はいずれの試料からも検出されなかった。粒径が小さい粉じんほど T-PAHs 濃度と 1-NP 濃度が高くなった。この要因として、粒径が小さい粉じんほど比表面積が大きいことが影響していると考えられた。また、図 4 より、小径粉じんでは交通量が多い地点ほど T-PAHs と 1-NP が高い濃度で含まれている傾向が見られたが、中径、大径粉じんではそのような傾向は見られなかった。

次に、粒径 2mm 以下の粉じんと、小径粉じんに含まれる T-PAHs 濃度、あるいは 1-NP 濃度と交通量との関係を図 5 に示す。なお、粒径 2mm 以下の粉じん中の濃度は、各地点の粒径分布と各径の粉じん中濃度から求めた計算値である。

粒径 2mm 以下の道路粉じんで、T-PAHs 濃度と交通量との相関係数 R が 0.947 となった。小径粉じんでは 0.983 とさらに高い値が得られた。また、1-NP 濃度でも同様の結果が得られ、粒径 2mm 以下の粉じんでは相関係数 R が 0.863 となり、小径粉じんでは R が 0.923 となった。これらの結果から、道路粉じん中の PAHs と 1-NP の濃度は自動車交通量に強く影響を受けることがわかった。特に粒径 0.21mm 以下の小径粉じんでは、交通量による影響が大きいことがわかった。しかし、1-NP は T-PAHs と比較すると相関は低かった。また、小径粉じんでのみ検出された 1,3-DNP は、交通量との相関が認められなかった。この要因として、1-NP と 1,3-DNP は、他の発生源による影響が考えられる。

4. まとめ

NPAHs の HPLC/FLD を用いた分析で、アミノ化するための NaSH 濃度と加熱時間を明らかにすることができた。また、T-PAHs と 1-NP の濃度は、粒径が小さい粉じんほど高くなり、1,3-DNP は小径粉じんでのみ検出された。T-PAHs と 1-NP の濃度は交通量に伴い増加し、特に粒径 0.21mm 以下の小径粉じんでは交通量と高い相関が認められたが、1,3-DNP は相関が認められなかった。

参考文献

- 1) 尾崎則篤ら：大気および水環境中の PAHs の発生と拡散，環境工学研究論文集 42，pp.1-8，2005
- 2) 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，環境工学フォーラム講演集 44，pp.176-178，2007
- 3) 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，環境工学論文集 44，pp.383-390，2007

図 4 地点別、粒径別の T-PAHs、1-NP および 1,3-DNP 濃度

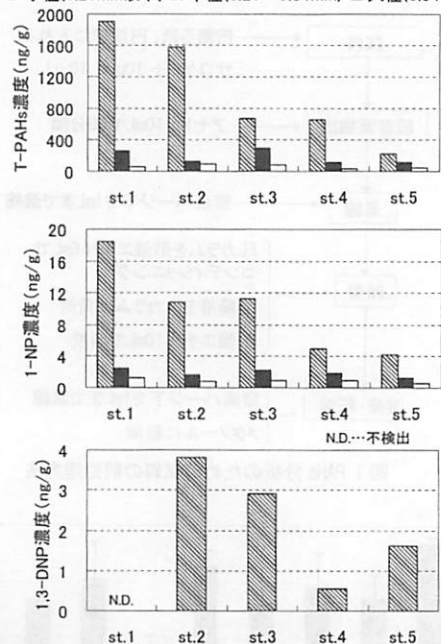


図 4 地点別、粒径別の T-PAHs、1-NP および 1,3-DNP 濃度

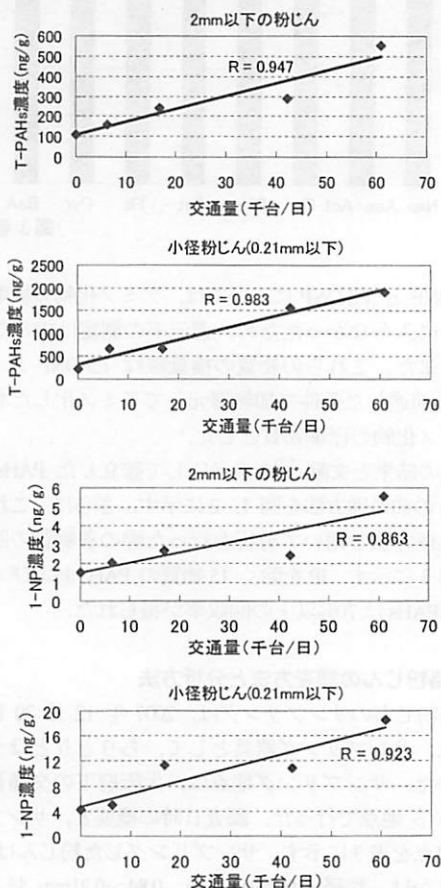


図 5 T-PAHs、1-NP 濃度と交通量との関係